

tionen; die hier diskutierten Beispiele lassen die Breite der Anwendungsmöglichkeiten der elektronenreichen Olefine in der synthetischen organischen Chemie erahnen.

Bei den hier besprochenen elektronenreichen Olefinen und beim Tetrafluor-äthylen zeigt sich eine charakteristische Abstufung in der Reaktivität (siehe Tabelle 3). Die zahlreichen Fragezeichen dokumentieren, daß die

Untersuchung der elektronenreichen Olefine keineswegs abgeschlossen ist; man kann darauf vertrauen, daß dieser Zweig der organischen Chemie auch weiterhin zu Überraschungen Anlaß gibt.

Die hier wiedergegebenen Untersuchungen unseres Arbeitskreises wurden in dankenswerter Weise von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

Eingegangen am 2. Januar 1968 [A 660]

Nucleophile Reaktionen von Carbonylmetall-Anionen mit Fluorkohlenstoffverbindungen

VON M. I. BRUCE UND F. G. A. STONE[*]

Aus Carbonylmetallationen und Fluorkohlenstoffverbindungen lassen sich Komplexe mit Kohlenstoff-Metall-Bindungen herstellen. Ihre Bildung hängt vom nucleophilen Verhalten der Anionen und von der Empfindlichkeit der Fluorkohlenstoffverbindungen gegenüber nucleophilem Angriff ab.

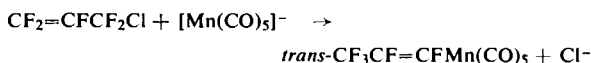
1. Einleitung

Schon seit einiger Zeit ist bekannt, daß die in mehrkernigen Metallcarbonylen wie $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ usw. und ihren Derivaten vorliegenden Metall-Metall-Bindungen durch Alkalimetalle in Form von Dispersionen oder Amalgamen unter Bildung der entsprechenden Carbonylmetall-Anionen gespalten werden können^[1]. Auch andere Reduktionsmittel sind dazu imstande: z. B. fand King^[2], daß Tetrakis(dimethylamino)äthan $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, $\text{V}(\text{CO})_6$ oder $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3]_2$ zu den korrespondierenden Anionen reduziert, wenngleich es weniger wirksam ist als Alkalimetalle (es reagiert beispielsweise nicht mit $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ oder $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{NiCO}]_2$). Eine Übersicht über die Chemie der Carbonylmetallationen ist bereits erschienen^[1].

In Fluorkohlenstoffverbindungen ist die Elektronendichte am Kohlenstoff kleiner als in entsprechenden Kohlenwasserstoffen, was einen nucleophilen Angriff erleichtert und andererseits die Fähigkeit dieser Moleküle, als Partner bei elektrophilen Reaktionen aufzutreten, herabsetzt. Diese Tendenzen treten in Gegenwart von π -Elektronen noch stärker hervor und erreichen bei aromatischen und heterocyclischen Polyfluorverbindungen ein Maximum; die Chemie dieser Verbindungen wird von nucleophilen Reaktionen beherrscht. Von Chambers und Mobbs^[3] sind Ionen-

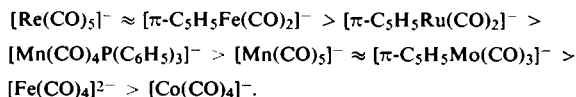
reaktionen olefinischer, von Tatlow^[4] solche aromatischer Fluorkohlenstoffverbindungen zusammenfassend beschrieben worden.

Die zuerst untersuchte nucleophile Reaktion zwischen einem Carbonylmetallation und einem fluorierten Kohlenwasserstoff war die Umsetzung von Pentacarbonylmanganat(-I) mit Perfluorallylchlorid zu Pentacarbonyl-*trans*-perfluorpropenylmangan^[5,6].



Dieser Reaktionstyp hat seither für die Synthese von Fluorkohlenstoffderivaten der Übergangsmetalle, in denen σ -Bindungen zwischen Metall und Kohlenstoff vorliegen, besondere Bedeutung erlangt und zu zahlreichen neuen Verbindungen geführt.

Aus empirischen Beobachtungen^[7,8] über die Reaktivität verschiedener Anionen ergibt sich folgende Reihe mit abnehmendem nucleophilem Charakter:



Aus elektrochemischen Daten und Reaktionsgeschwindigkeiten wurde vor kurzem auch eine halbquantitative Abschätzung der Reaktivität abgeleitet (den Zah-

[*] Dr. M. I. Bruce und Prof. Dr. F. G. A. Stone
Department of Inorganic Chemistry, the University
Bristol 8 (England)

[1] R. B. King, *Advances organometallic Chem.* 2, 157 (1964).

[2] R. B. King, *Inorg. Chem.* 4, 1518 (1965).

[3] R. D. Chambers u. R. H. Mobbs, *Advances Fluorine Chem.* 4, 50 (1965).

[4] J. C. Tatlow, *Endeavour* 22, 89 (1963).

[5] H. D. Kaesz, R. B. King u. F. G. A. Stone, *Z. Naturforsch.* 15b, 763 (1960).

[6] W. R. McClellan, *J. Amer. chem. Soc.* 83, 1598 (1961).

[7] G. W. Parshall, *J. Amer. chem. Soc.* 86, 361 (1964).

[8] P. W. Jolly, M. I. Bruce u. F. G. A. Stone, *J. chem. Soc. (London)* 1965, 5830.

lenwerten liegt die Reaktivität von Tetracarbonylcobaltat(-1) als Einheit zugrunde^[9].

$[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]^-$ $7,0 \cdot 10^7$; $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ru}(\text{CO})_2]^-$ $7,5 \cdot 10^6$;
 $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{NiCO}]^-$ $5,5 \cdot 10^6$; $[\text{Re}(\text{CO})_5]^-$ $2,5 \cdot 10^4$; $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_3]^-$
 ca. 500; $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$ 77; $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3]^-$ 67;
 $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3]^-$ 4; $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ 1.

Im Hinblick auf ihre praktische Anwendbarkeit kommt den Anionen $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]^-$ und $[\text{Re}(\text{CO})_5]^-$ besondere Bedeutung zu. Die Produkte des erstgenannten mit Fluorkohlenstoffverbindungen sind farbig und deshalb chromatographisch gut zu reinigen. Das Rhenium-Anion liefert einheitlichere Reaktionsgemische mit weniger aus dem oxidativen Abbau des Anions herrührenden Nebenprodukten; im Falle flüchtiger Reaktionsprodukte ergibt $[\text{Re}(\text{CO})_5]^-$ die höchsten Ausbeuten.

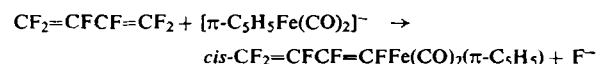
2. Fluoralkane und -alkene

Bisher sind noch keine Reaktionen zwischen Carbonylmetallationen und gesättigten aliphatischen Fluorkohlenstoffverbindungen bekannt. Dagegen verliefen Versuche mit Fluoralkenen sehr erfolgreich. Beispielsweise setzt sich Tetrafluoräthylen mit $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]^-$ und mit $[\text{Re}(\text{CO})_5]^-$ zu Trifluorvinyl-Komplexen um, es reagiert aber nicht mit $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$ ^[8].



Perfluorpropen^[8] reagiert erwartungsgemäß an der CF_2 -Gruppe und gibt dieselben *trans*-Perfluorpropenyl-Komplexe wie Perfluorallylchlorid, z. B. *trans*- $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFFe}(\text{CO})_2(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)$. Chlortrifluoräthylen setzt sich mit $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]^-$ oder $[\text{Re}(\text{CO})_5]^-$ unter Substitution des Chloratoms um, bildet aber mit $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$ unter formaler Anlagerung von $\text{HMn}(\text{CO})_5$ den Chlortrifluoräthyl-Komplex $\text{HCFCICF}_2\text{Mn}(\text{CO})_5$ ^[10]; diese Anlagerung entspricht der basenkatalysierten Methanol-Addition an das gleiche Olefin, die zu $\text{HCFCICF}_2\text{OCH}_3$ führt^[11].

Perfluorbutadien reagiert mit $[\text{Re}(\text{CO})_5]^-$ oder $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]^-$ unter Bildung der *trans*- bzw. *cis*-Isomere der entsprechenden Perfluorbutadienyl-Komplexe^[12].



$[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$ ist schwächer nucleophil und reagiert nicht mit Perfluorbutadien.

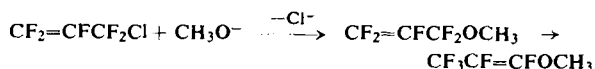
[9] R. E. Dessy, R. L. Pohl u. R. B. King, J. Amer. chem. Soc. 88, 5121 (1966).

[10] M. I. Bruce, P. W. Jolly u. F. G. A. Stone, J. chem. Soc. (London) A 1966, 1602.

[11] P. Tarrant u. H. C. Brown, J. Amer. chem. Soc. 73, 1781 (1951).

[12] M. Green, N. Mayne u. F. G. A. Stone, Chem. Commun. 1966, 755; J. chem. Soc. (London) A 1968, 902.

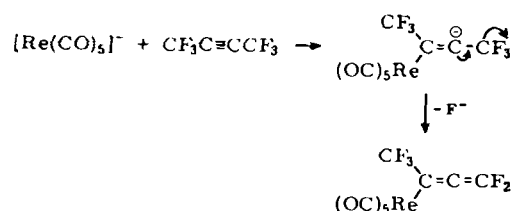
Wie bereits erwähnt, entstehen aus Perfluorallylchlorid und $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$ oder $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]^-$ *trans*-Perfluorpropenyl-Komplexe^[5,6,13]. Mit $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{NiCO}]^-$ erhält man jedoch ein nicht trennbares Gemisch von Perfluorallyl- und Perfluorpropenyl-Nickelkomplexen, $\text{C}_3\text{F}_5\text{Ni}(\text{CO})(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)$ ^[14]. Eine ähnliche Reaktion zwischen Methanolation und Perfluorallylchlorid erzeugt Perfluorallylmethyläther, der sich langsam zu der entsprechenden Perfluorpropenylverbindung umlagert^[15].



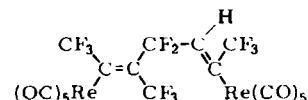
Solche Umlagerungsreaktionen treten wahrscheinlich auch bei den Metallkomplexen auf, und zwar entweder spontan oder während der Aufarbeitung und Sublimation.

3. Fluoralkine

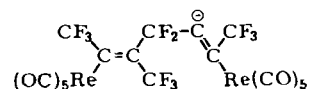
Bei der Umsetzung von Hexafluor-2-butin mit $[\text{Re}(\text{CO})_5]^-$ bildet sich Pentacarbonylperfluor-1-methyl-1-allenylrhenium^[12], wahrscheinlich gemäß



Ein zweiter bei dieser Reaktion beobachteter Rheniumkomplex wurde zunächst als dimere Allenylverbindung aufgefaßt, jedoch ergaben eingehendere Untersuchungen (¹⁹F-NMR-Spinentkopplung)^[16] für dieses Produkt die Struktur



Der ungewöhnliche Komplex könnte durch Einwirkung des Carbanions $(\text{OC})_5\text{ReC}(\text{CF}_3)=\text{C}^-(\text{CF}_3)$ auf Pentacarbonylperfluor-1-methyl-1-allenylrhenium entstehen, wobei das Zwischenprodukt anschließend ein



Lösungsmittelproton aufnimmt. $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]^-$ reagiert mit Hexafluor-2-butin ausschließlich zu $\text{CF}_2=\text{C}=\text{C}(\text{CF}_3)\text{Fe}(\text{CO})_2(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)$.

[13] R. B. King, S. L. Stafford, P. M. Treichel u. F. G. A. Stone, J. Amer. chem. Soc. 83, 3604 (1961).

[14] D. W. McBride, E. Dudek u. F. G. A. Stone, J. chem. Soc. (London) 1964, 1752.

[15] B. L. Dyatkin, L. S. German u. I. L. Knunyants, Doklady Akad. Nauk SSSR 114, 320 (1957).

[16] R. J. Goodfellow, M. Green, N. Mayne, A. J. Rest u. F. G. A. Stone, J. chem. Soc. (London) A 1968, 177.

Tabelle 1. Reaktionen von Fluoralkenen und -alkinen mit Carbonylmetall-Anionen [a].

Fluorkohlenstoff- verbindung	Anion	Reaktionsprodukt	Fp (°C)	Reaktion	Literatur	
					IR	NMR
CF ₂ =CF ₂	[cpFe(CO) ₂] ⁻	CF ₂ =CFFe(CO) ₂ cp	27	[8]	[8]	[8]
	[Mn(CO) ₅] ⁻	keine Reaktion	—	[8]	—	—
	[Re(CO) ₅] ⁻	CF ₂ =CFRe(CO) ₅	45	[8]	[8]	[8]
ClCF=CF ₂	[cpFe(CO) ₂] ⁻	CF ₂ =CFFe(CO) ₂ cp	27	[10]	[8]	[8]
	[Mn(CO) ₅] ⁻	ClCFHCF ₂ Mn(CO) ₅	41–42	[10]	[35]	[35]
	[Re(CO) ₅] ⁻	CF ₂ =CFRe(CO) ₅	45	[10]	[8]	[8]
CF ₃ CF=CF ₂	[cpFe(CO) ₂] ⁻	CF ₃ CF=CFFe(CO) ₂ cp	70–71	[8]	[13]	[13]
	[cpRu(CO) ₂] ⁻	CF ₃ CF=CFRu(CO) ₂ cp	70–71	[22a]	[22a]	[22a]
	[Mn(CO) ₅] ⁻	CF ₃ CF=CFMn(CO) ₅	71–72	[8]	[36]	[36]
	[Re(CO) ₅] ⁻	CF ₃ CF=CFRe(CO) ₅	88–89	[8]	[8]	[8]
	[cpFe(CO) ₂] ⁻	CF ₃ CF=CFFe(CO) ₂ cp	69,5–70,5	[13]	[13]	[13]
ClCF ₂ CF=CF ₂	[Mn(CO) ₅] ⁻	CF ₃ CF=CFMn(CO) ₅	71–72	[5]	[5, 6, 36]	[5, 6, 36]
			76–76,5	[6]	—	—
	[cpNiCO] ⁻	CF ₃ CF=CFNi(CO)cp CF ₂ =CFCF ₂ Ni(CO)cp	flüssig	[14]	—	[14]
CF ₂ =CFCF=CF ₂	[cpFe(CO) ₂] ⁻	CF ₂ =CFCF=CFFe(CO) ₂ cp	32–34	[12]	[12]	[12]
	[Re(CO) ₅] ⁻	CF ₂ =CFCF=CFRe(CO) ₅	Öl	[12]	[12]	[12]
CF ₃ C≡CH	[cpFe(CO) ₂] ⁻	cis-CF ₃ CH=CHFe(CO) ₂ cp	Öl	[16]	—	—
	[Mn(CO) ₅] ⁻	keine Reaktion	—	[16]	—	—
	[Re(CO) ₅] ⁻	cis-CF ₃ CH=CHRe(CO) ₅	≈ 0	[16]	—	—
CF ₃ C≡CCF ₃	[cpFe(CO) ₂] ⁻	CF ₂ =C=C(CF ₃)Fe(CO) ₂ cp	39,5–40	[16]	[16]	[16]
	[Mn(CO) ₅] ⁻	keine Reaktion	—	[12]	—	—
	[Re(CO) ₅] ⁻	CF ₂ =C=C(CF ₃)Re(CO) ₅	Öl	[12, 16]	[12, 16]	[12, 16]
		C ₈ F ₁₁ H[Re(CO) ₅] ₂ [b]	138–138,5	[12, 16]	[16]	[16]

[a] cp = π-C₅H₅; [b] Zur wahrscheinlichen Molekülstruktur vgl. Text in Abschnitt 3.

Tabelle 2. Reaktionen alicyclischer Fluorkohlenstoffverbindungen mit Carbonylmetall-Anionen [a].

Fluorkohlenstoff- verbindung	Anion	Reaktionsprodukt	Fp (°C)	Reaktion	Literatur	
					IR	NMR
Perfluorocyclobuten	[cpFe(CO) ₂] ⁻	C ₄ F ₅ Fe(CO) ₂ cp	50–51	[8]	[8]	[8]
	[Mn(CO) ₅] ⁻	C ₄ F ₅ Mn(CO) ₅	33	[8]	[8]	[8]
	[Re(CO) ₅] ⁻	C ₄ F ₅ Re(CO) ₅	55–56	[8]	[8]	[8]
1,2-Dichlorhexafluor- cyclobutan	[cpFe(CO) ₂] ⁻	C ₄ F ₅ Fe(CO) ₂ cp	49–50	[10]	[8]	[8]
	[Mn(CO) ₅] ⁻	C ₄ F ₅ Mn(CO) ₅	—	[10]	[8]	[8]
	[Re(CO) ₅] ⁻	C ₄ F ₅ Re(CO) ₅	—	[10]	[8]	[8]
1,2-Dichlorhexafluor- cyclopenten	[cpFe(CO) ₂] ⁻	C ₅ F ₆ ClFe(CO) ₂ cp	99–101	[10]	[10]	[10]
	[Mn(CO) ₅] ⁻	C ₅ F ₆ ClMn(CO) ₅	—	[10]	[10]	—
	[Re(CO) ₅] ⁻	C ₅ F ₆ ClRe(CO) ₅	73–75	[10]	[10]	[10]
Perfluorocyclohexen	[cpFe(CO) ₂] ⁻	C ₆ F ₉ Fe(CO) ₂ cp	97–98	[8]	[8]	[8]
	[cpRu(CO) ₂] ⁻	C ₆ F ₉ Ru(CO) ₂ cp	88–89	[22a]	[22a]	[22a]
	[Mn(CO) ₅] ⁻	C ₆ F ₉ Mn(CO) ₅	35	[8]	[8]	[8]
	[Mn(CO) ₄ P(C ₆ H ₅) ₃] ⁻	t-C ₆ F ₉ Mn(CO) ₄ P(C ₆ H ₅) ₃	159–160	[8]	—	[8]
	[Re(CO) ₅] ⁻	C ₆ F ₉ Re(CO) ₅	67–70	[8]	[8]	[8]

[a] cp = π-C₅H₅.

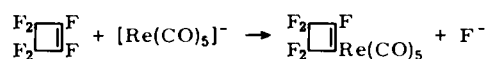
Aus Trifluorpropin und [π-C₅H₅Fe(CO)₂]⁻ bzw. [Re(CO)₅]⁻ lassen sich *cis*-CF₃CH=CHFe(CO)₂-(π-C₅H₅) bzw. *cis*-CF₃CH=CHRe(CO)₅ darstellen; diese Reaktionen verlaufen völlig stereospezifisch [17]. Die Reaktionen von Pentafluorphenylacetylen mit Carbonylmetallationen [17] werden in Abschnitt 5 besprochen.

4. Alicyclische Fluorkohlenstoffverbindungen

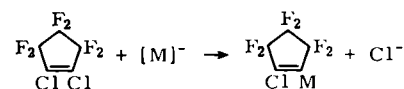
Der nucleophile Angriff von Carbonylmetall-Anionen auf cyclische Fluorolefine verläuft unter Substitution eines der Fluoratome an der C=C-Doppelbindung [8, 18], z. B.

[17] M. I. Bruce, D. A. Harbourne, F. Waugh u. F. G. A. Stone, J. chem. Soc. (London) A 1968, 895.

[18] P. W. Jolly u. F. G. A. Stone, Chem. Commun. 1965, 85.



Ähnlich reagiert auch Dekafluorocyclohexen. Durch kein Anion wird mehr als ein Fluoratom substituiert. Mit 1,2-Dichlorhexafluorocyclopenten werden nur geringe Ausbeuten an Monochlorderivaten erhalten [10].

M = π-C₅H₅Fe(CO)₂, Mn(CO)₅, Re(CO)₅

Diese Reaktionsweise unterscheidet sich deutlich von der Einwirkung von Alkoholationen auf Dichlorhexafluorocyclopenten, die schon bei -78 °C zur raschen Substitution von drei Fluoratomen führt [10, 19]. Eine

[19] A. L. Henne u. K. A. Latif, J. Indian chem. Soc. 30, 809 (1953).

$$\begin{array}{c} \text{H}_5\text{C}_2\text{O}_2\text{C} \quad \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \\ | \quad | \\ \text{F} \quad \text{C}_6\text{H}_2 \quad \text{F} \\ | \quad | \\ \text{F} \quad \text{Fe}(\text{CO})_2(\pi\text{-C}_5\text{H}_5) \end{array}$$

$M = \pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2$

$$\begin{array}{c} \text{F}_2 \quad \text{F} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C1} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{F}_2 \quad \text{F} \end{array} \xrightarrow[-\text{Cl}^-]{+[\text{M}]^-} \left[\begin{array}{c} \text{F}_2 \quad \text{F} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C1} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{F}_2 \quad \text{M} \end{array} \right] \xrightarrow{-\text{MCl}} \begin{array}{c} \text{F}_2 \quad \text{F} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{F}_2 \quad \text{F} \end{array} \xrightarrow[-\text{F}^-]{+[\text{M}]^-} \begin{array}{c} \text{F}_2 \quad \text{F} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{F}_2 \quad \text{M} \end{array}$$
$$\begin{array}{c} \text{NC} \quad \text{F} \\ | \quad | \\ \text{F} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{Fe}(\text{CO})_2(\pi\text{-C}_5\text{H}_5) \\ | \quad | \\ \text{F} \quad \text{H} \end{array}$$

Angew. Chem. / 80. Jahrg. 1968 / Nr. 20

Tabelle 3. Reaktionen aromatischer Fluorkohlenstoffverbindungen mit Carbonylmetall-Anionen [a].

Fluorkohlenstoff- verbindung	Anion	Reaktionsprodukt	Fp (°C)	Reaktion	Literatur IR	NMR
C ₆ F ₆	[cpFe(CO) ₂] ⁻	C ₆ F ₅ Fe(CO) ₂ cp	142–143	[20]	[20]	[20]
		C ₆ F ₅ Fe(CO) ₂ cp } HC ₆ F ₄ Fe(CO) ₂ cp }	—	[21]	—	—
		C ₆ F ₅ Ru(CO) ₂ cp	159–160	[22a]	[22a]	[22a]
	[Mn(CO) ₅] ⁻	keine Reaktion	—	[20]	—	—
	[Re(CO) ₅] ⁻	C ₆ F ₅ Re(CO) ₅	152	[8]	[8]	—
	[cpMo(CO) ₃] ⁻	keine Reaktion	—	[20]	—	—
	[Co(CO) ₄] ⁻	keine Reaktion	—	[20]	—	—
C ₆ F ₅ H	[cpFe(CO) ₂] ⁻	C ₆ F ₅ Fe(CO) ₂ cp	128–130	[20]	[20]	[20]
		C ₆ F ₅ Fe(CO) ₂ cp } HC ₆ F ₄ Fe(CO) ₂ cp }	—	[21]	—	—
		C ₆ F ₅ Fe(CO) ₂ cp } HC ₆ F ₄ Fe(CO)cp }	—	[21]	—	—
	[cpFe(CO) ₂] ⁻	C ₆ F ₅ Fe(CO) ₂ cp } HC ₆ F ₄ Fe(CO) ₂ cp }	—	[21]	—	—
	[Mn(CO) ₅] ⁻	CNC ₆ F ₄ Fe(CO) ₂ cp	99–101	[21]	[21]	—
	[Re(CO) ₅] ⁻	CNC ₆ F ₄ Mn(CO) ₅	134–135 (Zers.)	[37]	[37]	[37]
	[Re(CO) ₅] ⁻	CNC ₆ F ₄ Re(CO) ₅	152–153 (Zers.)	[37]	[37]	[37]
C ₆ F ₅ CO ₂ C ₂ H ₅	[cpFe(CO) ₂] ⁻	H ₃ C ₂ O ₂ CC ₆ F ₄ Fe(CO) ₂ cp	127–128	[21]	[21]	—
C ₆ F ₅ NH ₂	[cpFe(CO) ₂] ⁻	keine Reaktion	—	[21]	—	—
C ₆ F ₅ NHNNH ₂	[cpFe(CO) ₂] ⁻	HC ₆ F ₄ Fe(CO) ₂ cp	—	[21]	—	—
C ₆ F ₅ NO	[cpFe(CO) ₂] ⁻	keine Reaktion	—	[38]	—	—
C ₆ F ₅ NO ₂	[cpFe(CO) ₂] ⁻	keine Reaktion	—	[21]	—	—
C ₆ F ₅ CF ₃	[cpFe(CO) ₂] ⁻	CF ₃ C ₆ F ₄ Fe(CO) ₂ cp	119–120	[20]	[20]	[20]
C ₆ F ₅ CH=CH ₂	[cpFe(CO) ₂] ⁻	CH ₂ =CHC ₆ F ₄ Fe(CO) ₂ cp	115–117	[22]	—	—
C ₆ F ₅ C≡CH	[cpFe(CO) ₂] ⁻	HC ₆ F ₄ CH=CHFe(CO) ₂ cp	59–61	[17]	—	—
	[Mn(CO) ₅] ⁻	C ₆ F ₅ CH=CHMn(CO) ₅	—	[17]	—	—
	[Mn(CO) ₄ P(C ₆ H ₅) ₃] ⁻	C ₆ F ₅ CH=CHMn(CO) ₄ P(C ₆ H ₅) ₃	—	[17]	—	—
	[Re(CO) ₅] ⁻	HC≡CC ₆ F ₄ Re(CO) ₅	120	[17]	—	—
C ₆ F ₅ CH ₂ Br	[cpFe(CO) ₂] ⁻	C ₆ F ₅ CH ₂ Fe(CO) ₂ cp	70–72 (Zers.)	[26]	—	—
		cp(CO) ₂ FeC ₆ F ₄ CH ₂ Fe(CO) ₂ cp	195–197 (Zers.)	[26]	—	—
C ₆ F ₅ SCH ₃	[cpFe(CO) ₂] ⁻	CH ₃ SC ₆ F ₄ Fe(CO) ₂ cp	130	[38]	[38]	[38]
	[Re(CO) ₅] ⁻	CH ₃ SC ₆ F ₄ Re(CO) ₅	155	[38]	[38]	[38]
C ₆ F ₅ SC ₆ H ₅	[cpFe(CO) ₂] ⁻	C ₆ H ₅ SC ₆ F ₄ Fe(CO) ₂ cp	125	[38]	[38]	[38]
1,2-C ₆ F ₄ H ₂	[cpFe(CO) ₂] ⁻	1,2-H ₂ C ₆ F ₃ -4-Fe(CO) ₂ cp	73–75	[20]	[20]	[20]
1,3-C ₆ F ₄ H ₂	[cpFe(CO) ₂] ⁻	1,3-H ₂ C ₆ F ₃ -4-Fe(CO) ₂ cp	121–122	[21]	[21]	—
1,4-C ₆ F ₄ H ₂	[cpFe(CO) ₂] ⁻	1,4-H ₂ C ₆ F ₃ -2-Fe(CO) ₂ cp	90–91	[21]	[21]	—
1,2-C ₆ F ₄ (CN) ₂	[cpFe(CO) ₂] ⁻	1,2-(CN) ₂ C ₆ F ₃ -4-Fe(CO) ₂ cp	180–181 (Zers.)	[21]	[21]	—
	[cpRu(CO) ₂] ⁻	1,2-(CN) ₂ C ₆ F ₃ -4-Ru(CO) ₂ cp	155–157 (Zers.)	[22a]	[22a]	[22a]
	[Mn(CO) ₅] ⁻	1,2-(CN) ₂ C ₆ F ₃ -4-Mn(CO) ₅	156 (Zers.)	[21]	[21]	—
	[Re(CO) ₅] ⁻	1,2-(CN) ₂ C ₆ F ₃ -4-Re(CO) ₅	205–207 (Zers.)	[21]	[21]	—
1,2-C ₆ F ₄ (CO ₂ C ₂ H ₅) ₂	[cpFe(CO) ₂] ⁻	1,2-(CO ₂ C ₂ H ₅) ₂ C ₆ F ₃ -4-Fe(CO) ₂ cp	115–116	[21]	[21]	—
1,2-C ₆ F ₄ J ₂	[cpFe(CO) ₂] ⁻	1,2-H ₂ C ₆ F ₃ -4-Fe(CO) ₂ cp	—	[21]	—	[21]
		HC ₆ F ₄ -2-Fe(CO) ₂ cp } JC ₆ F ₄ -2-Fe(CO) ₂ cp }				

[a] cp = π-C₅H₅.

Tabelle 4. Reaktionen heterocyclischer Fluorkohlenstoffverbindungen mit Carbonylmetall-Anionen [a].

Fluorkohlenstoff- verbindung	Anion	Reaktionsprodukt	Fp (°C)	Reaktion	Literatur IR	NMR
Perfluorpyridin	[cpFe(CO) ₂] ⁻	NC ₅ F ₄ Fe(CO) ₂ cp	209	[28]	[28]	—
		NC ₅ F ₄ Mn(CO) ₅	96–97	[28]	[28, 37]	[37]
	[Mn(CO) ₄ P(C ₆ H ₅) ₃] ⁻	NC ₅ F ₄ Re(CO) ₅	94 (Zers.)	[37]	—	—
		t-NC ₅ F ₄ Mn(CO) ₄ P(C ₆ H ₅) ₃	166	[28]	[28]	—
		NC ₅ F ₄ Re(CO) ₅	123,5	[28]	[28, 37]	[37]
Perfluorpyridazin	[cpFe(CO) ₂] ⁻	1,2-N ₂ C ₄ F ₃ -4-Fe(CO) ₂ cp	147	[28]	[28]	[28]
		1,2-N ₂ C ₄ F ₃ -4-Mn(CO) ₅	121 (Zers.)	[28]	[28]	[28]
	[Mn(CO) ₄ P(C ₆ H ₅) ₃] ⁻	t-1,2-N ₂ C ₄ F ₃ -4-Mn(CO) ₄ P(C ₆ H ₅) ₃	120 (Zers.)	[28]	[28]	[28]
		1,2-N ₂ C ₄ F ₃ -4-Re(CO) ₅	144	[28]	[28]	[28]
	[cpMo(CO) ₃] ⁻	1,2-N ₂ C ₄ F ₃ -4-Mo(CO) ₃ cp	181	[28]	[28]	[28]
Cyanursäuretrifluorid	[cpFe(CO) ₂] ⁻	N ₃ C ₃ F ₂ Fe(CO) ₂ cp	nicht isoliert	[28]	—	—
		N ₃ C ₃ F ₂ Mn(CO) ₅	85	[28]	[28]	[28]
	[Mn(CO) ₄ P(C ₆ H ₅) ₃] ⁻	t-N ₃ C ₃ F ₂ Mn(CO) ₄ P(C ₆ H ₅) ₃	149 (Zers.)	[28]	[28]	—
		N ₃ C ₃ F ₂ Re(CO) ₅	121	[28]	[28]	[28]
	[cpMo(CO) ₃] ⁻	N ₃ C ₃ F ₂ Mo(CO) ₃ cp	110	[28]	[28]	[28]

[a] cp = π-C₅H₅.

worden. Anscheinend blockiert die Monosubstitution weiteren Angriff. Dieser Effekt wurde schon früher an Pentafluorphenylplatin-Komplexen^[24] beobachtet, z.B. reagiert *cis*-[(C₂H₅)₃P]₂Pt(C₆F₅)₂ weder mit Methyllithium noch mit Methylamin. Die Widerstandsfähigkeit der Fluoratome in diesen Verbindungen gegenüber nucleophiler Substitution läßt sich wahrscheinlich durch eine Elektronenabgabe der Übergangsmetall-Gruppen an den aromatischen Ring erklären; ein induktiver und ein mesomerer Mechanismus dürften dabei eine Rolle spielen^[25].

Bei der Umsetzung von Pentafluorbenzylbromid mit $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]^-$ entsteht neben dem erwarteten C₆F₅CH₂Fe(CO)₂($\pi\text{-C}_5\text{H}_5$) eine geringe Menge ($\pi\text{-C}_5\text{H}_5$)Fe(CO)₂C₆F₄CH₂Fe(CO)₂($\pi\text{-C}_5\text{H}_5$)^[26]; diese Verbindung enthält sowohl am Ring wie an der Seitenkette Carbonylmetall-Gruppen und ist so stabil, daß sie sich bei 200 °C/0,1 Torr sublimieren läßt. Im Gegensatz dazu zersetzt sich das monosubstituierte Hauptprodukt sehr leicht zu Dekafluorbibenzyl^[26].

6. Heterocyclische Fluorkohlenstoffverbindungen

Die *N*-heterocyclischen Verbindungen Perfluorpyridin, Perfluorpyridazin und Cyanursäuretrifluorid werden von nucleophilen Reagentien viel leichter angegriffen als Hexafluorbenzol. Sogar das relativ wenig reaktive Anion $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3]^-$ gibt mit den beiden letztgenannten Heterocyclen stabile Komplexe^[27,28]. Aus Perfluorpyridin und $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$ bildet sich *p*-NC₅F₄Mn(CO)₅, wogegen Hexafluorbenzol mit diesem Anion nicht reagiert^[20]. Obgleich Cyanursäuretrifluorid empfindlicher gegenüber dem Angriff der schwächer nucleophilen Anionen $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$ und $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3]^-$ ist als alle bisher untersuchten Fluorkohlenstoffverbindungen, erhält man interessanterweise mit dem stark nucleophilen $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]^-$ in sehr geringer Ausbeute $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_3\text{F}_2\text{N}_3$ ^[28]. Das Eisenanion bewirkt anscheinend den Zerfall des heterocyclischen Ringes oder andere Seitenreaktionen. Bei der Umsetzung der drei perfluoraromatischen *N*-Heterocyclen mit $[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]^-$ entstehen stets Komplexe, in denen die Triphenylphosphin-Gruppe in *trans*-Stellung zu den Gruppen C₅F₄N, C₄F₃N₂ oder C₃F₂N₃ vorliegt.

7. Mechanismus der Reaktionen

Nach Chambers und Mobbs^[3] kann das beim Angriff eines Nucleophils auf ein Fluorolefin intermediär entstehende Carbanion auf drei verschiedene Weisen weiterreagieren; diese lassen sich am Beispiel des

[24] D. T. Rosevear u. F. G. A. Stone, J. chem. Soc. (London) 1965, 5275.

[25] F. G. A. Stone, Endeavour 25, 33 (1966).

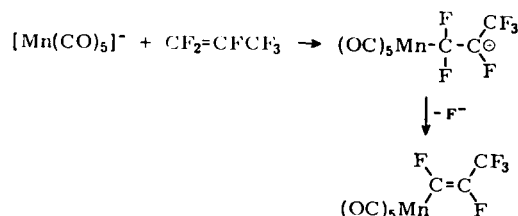
[26] M. I. Bruce, J. organometallic Chem. 10, 495 (1967).

[27] J. Cooke, M. Green u. F. G. A. Stone, Inorg. nuclear Chem. Letters 3, 47 (1967).

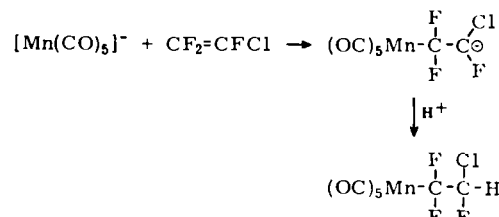
[28] J. Cooke, M. Green u. F. G. A. Stone, J. chem. Soc. (London) A 1968, 173.

nucleophilen Anion $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$ wie folgt zusammenfassen:

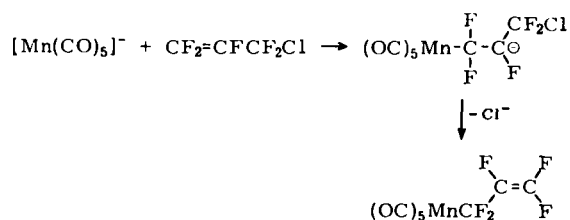
a) Austritt eines Fluoridions^[8]



b) Anlagerung eines Protons^[10]

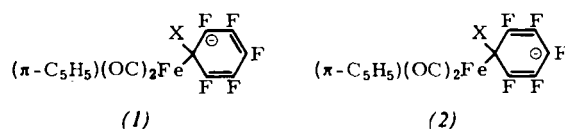


c) Abspaltung eines Halogenidions unter Bildung einer Allylverbindung^[5,6,13]



Wie bereits erwähnt, lagert sich Pentacarbonylperfluorallylmangan zu *trans*-Pentacarbonylperfluorpropenylmangan um; der Perfluorallyl-Komplex konnte bisher nicht isoliert werden, obwohl Anzeichen für seine Existenz als instabiles Zwischenprodukt vorliegen^[6]. Da jedoch aus NMR-spektroskopischen Messungen hervorgeht, daß bei der Umsetzung von Perfluorallylchlorid mit $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ni}(\text{CO})]^-$ ein Gemisch aus *trans*-CF₃CF=CFNi(CO)($\pi\text{-C}_5\text{H}_5$) und CF₂=CFCF₂Ni(CO)($\pi\text{-C}_5\text{H}_5$) entsteht^[14], gibt es kaum Zweifel, daß die Perfluorpropenyl-Komplexe sich aus den entsprechenden Perfluorallyl-Verbindungen bilden. Eine Verschiebung von Doppelbindungen ist bei den Fluorkohlenstoffderivaten der Übergangsmetalle kein ungewöhnlicher Vorgang. Beispielsweise ergibt die Anlagerung von HRe(CO)₅ an Perfluorbutadien den Komplex HCF₂CF₂CF=CFRe(CO)₅, der wahrscheinlich aus HCF₂CF=CFCF₂Re(CO)₅ durch eine ähnlich ablaufende Verschiebung eines Fluoratoms hervorgeht^[29].

Die Art der Produkte bei den Reaktionen zwischen $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]^-$ und C₆F₅X (X = F, Cl, Br, J) läßt sich durch Formulierung der Zwischenstufen (1) oder (2) verstehen.

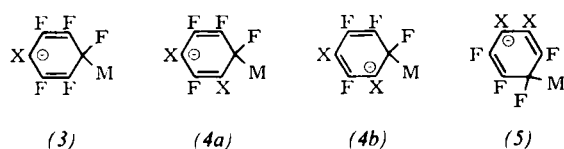


[29] B. Tattershall, A. J. Rest, M. Green u. F. G. A. Stone, J. chem. Soc. (London) A 1968, 899.

Durch Eliminierung von X^- erhält man das Hauptprodukt $C_6F_5Fe(CO)_2(\pi-C_5H_5)$ [21]. Die Zwischenverbindungen können sich auch unter Bildung von $\pi-C_5H_5Fe(CO)_2X$ zersetzen, wobei noch C_6F_5H durch Aufnahme eines Lösungsmittelprotons entsteht.

C_6F_5H würde mit restlichen Anionen zum Sekundärprodukt $p-HC_6F_4Fe(CO)_2(\pi-C_5H_5)$ weiterreagieren. Gestützt wird dieser Mechanismus durch die Isolierung von $\pi-C_5H_5Fe(CO)_2J$ als Reaktionsprodukt bei der Umsetzung von Pentafluorjodbenzol mit $[\pi-C_5H_5Fe(CO)_2]^-$.

Das Reaktionsvermögen von polyfluoraromatischen Verbindungen mit H-, CN- oder $COOC_2H_5$ -Gruppen am Benzolring und ihre Produkte mit Carbonylmetall-Anionen lassen sich erklären, wenn man unterstellt, daß die Reaktionen über Zwischenprodukte vom S_N2 -Typ ((3)–(5)) verlaufen, bei denen die negative Ladung an einem Kohlenstoffatom mit einem von Fluor verschiedenen Substituenten lokalisiert ist [30].



Im Falle monosubstituierter Fluorbenzole, z. B. C_6F_5H , kann man als Ergänzung zu (3) ein Zwischenprodukt annehmen, bei dem das Metallatom in *ortho*-Stellung zum Substituenten (H) gebunden wird. Dieses Zwischenprodukt sollte jedoch weniger stabil als (3) sein. In Übereinstimmung damit konnte bisher noch kein *ortho*-substituierter Komplex isoliert werden. Durch Austritt eines Fluoridions entsteht aus (3), (4) oder (5) jeweils eine Verbindung mit zum Substituenten X *para*-ständigen Carbonylmetallrest.

para-Disubstituierte polyfluoraromatische Verbindungen, z. B. 1,4- $C_6F_4H_2$, reagieren mit $[\pi-C_5H_5Fe(CO)_2]^-$ viel langsamer als die 1,2- oder 1,3-Isomere. Das entspricht der Erwartung, denn es kann sich kein Derivat bilden, in dem sich die Carbonylmetallgruppe in *para*-Stellung zu einem Substituenten befindet, der kein Fluor enthält. Das Reaktionsprodukt ist viel instabiler als diejenigen der beiden anderen Tetrafluorbenzole; es zersetzt sich schon im festen Zustand. Dies dürfte auf das β -ständige (relativ zum Metallatom) Wasserstoffatom zurückzuführen sein. Es ist bekannt, daß in solchen Fällen leicht Zerfall durch H-Wanderung zum Metall eintritt, wobei ein unbeständiges Metallhydrid entsteht, z. B. $\pi-C_5H_5Fe(CO)_2H$.

Als Produkte der Umsetzung von Tropyliumbromid mit $[Mn(CO)_5]^-$ konnten nur Bicycloheptatrienyl und $Mn_2(CO)_{10}$ isoliert werden [31]. Ähnlich lieferte die Reaktion von $[\pi-C_5H_5Fe(CO)_2]^-$ mit Dekafluorbenzhydridbromid, $(C_6F_5)_2CHBr$, mäßige Ausbeuten an

$[(C_6F_5)_2CH]_2$ [25]. Wenn das Radikal R^\cdot von RX relativ beständig ist, läßt sich anscheinend nur R_2 als Produkt der Reaktion von RX mit Carbonylmetallationen isolieren. Wenn sich das Radikal nicht stabilisieren kann, werden R-Metall-Bindungen ausgebildet. Im obigen Falle wird die Stabilisierung von $(C_6F_5)_2CH^\cdot$ durch die Fluoratome gefördert. Auch das Pentafluorbenzyl-Radikal scheint sich bis zu einem gewissen Grade in dieser Weise zu stabilisieren, denn bei der Reaktion von $C_6F_5CH_2Br$ mit $[\pi-C_5H_5Fe(CO)_2]^-$ konnte neben dem erwarteten $C_6F_5CH_2Fe(CO)_2(\pi-C_5H_5)$ etwas $[C_6F_5CH_2]_2$ erhalten werden. Der Komplex $C_6F_5CH_2Fe(CO)_2(\pi-C_5H_5)$ ist unbeständig und zersetzt sich in Lösung zu Dekafluoribenzyl [26].

8. Eigenschaften der Komplexe

In den Tabellen 1 bis 4 sind die bisher bekannten Komplexe von Carbonylmetallationen mit Fluorkohlenstoffverbindungen zusammengestellt. Sie enthalten Kohlenstoff-Metall- σ -Bindungen, die durch die Gegenwart von Fluoratomen an demselben Kohlenstoffatom oder in Nachbarstellung stabilisiert werden [25, 32, 33]. Die Verbindungen lassen sich im allgemeinen im Vakuum sublimieren; einige sind bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck flüchtig. Im festen Zustand sind sie mehr oder weniger luftbeständig, werden aber in Lösung oft leicht oxidiert. Die Komplexe sind in unpolaren Lösungsmitteln löslich, in Wasser hingegen unlöslich; einige können aus wäßrigem Äthanol umkristallisiert werden.

Bisher ist nur wenig über die chemischen Reaktionen dieser Verbindungen bekannt. Durch Einwirkung von Methanolation läßt sich keine weitere Substitution an der Fluorkohlenstoff-Gruppe in Pentacarbonylfluorpropenylrhenium erzielen. Die Widerstandsfähigkeit der Platinverbindungen gegenüber einem nucleophilen Angriff wurde schon erwähnt. Vor kurzem wurde auch festgestellt, daß SO_2 die Kohlenstoff-Metall-Bindung in $\pi-C_5H_5Fe(CO)_2C_6F_5$ nicht angreift [34]. Es ist jedoch möglich, die Verbindung $\pi-C_5H_5Fe(CO)_2SO_2C_6F_5$ konventionell durch Reaktion von $[\pi-C_5H_5Fe(CO)_2]^-$ mit $C_6F_5SO_2Cl$ darzustellen [22].

Eingegangen am 17. Nov. 1967 [A 665]
Übersetzt von Dr. D. Ertel, Karlsruhe

[32] P. M. Treichel u. F. G. A. Stone, *Advances organometallic Chem.* 1, 143 (1964).

[33] R. D. Chambers u. T. Chivers, *Organometallic Chem. Reviews* 1, 279 (1966).

[34] J. Bibler u. A. Wojcicki, *J. Amer. chem. Soc.* 88, 4862 (1966).

[35] J. B. Wilford, P. M. Treichel u. F. G. A. Stone, *J. organometallic Chem.* 2, 119 (1964).

[36] E. Pitcher u. F. G. A. Stone, *Spectrochim. Acta* 17, 1244 (1961).

[37] B. L. Booth, R. N. Haszeldine u. M. B. Taylor, *J. organometallic Chem.* 6, 570 (1966).

[38] J. Cooke, M. Green u. F. G. A. Stone, *J. chem. Soc. (London)* A 1968, 170.

[30] J. Burdon, *Tetrahedron* 21, 3373 (1965).

[31] E. W. Abel, M. A. Bennett, R. Burton u. G. Wilkinson, *J. chem. Soc. (London)* 1958, 4559.