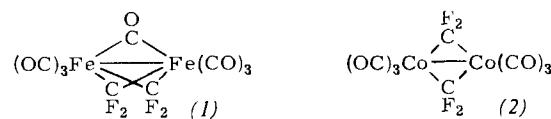


## $\mu$ -Carbonyl-di- $\mu$ -difluormethylen-bis(tricarbonyleisen)(Fe–Fe) und Di- $\mu$ -difluormethylen-bis(tricarbonylkobalt)(Co–Co)

Von Fritz Seel und Gerd-Volker Röschenthaler<sup>[\*]</sup>

Es ist uns der Nachweis gelungen, daß in mehrkernigen Carbonylmetall-Komplexen CO- durch CF<sub>2</sub>-Brücken ersetzt werden können. Durch Bestrahlung mit einem Quecksilberhochdruckbrenner<sup>[1]</sup> wird ein Gemisch der Dämpfe von Pentacarbonyleisen und Dibromdifluormethan in  $\mu$ -Carbonyl-di- $\mu$ -difluormethylen-bis(tricarbonyleisen)(Fe–Fe) (1) neben Fe(CO)<sub>4</sub>Br<sub>2</sub> und FeBr<sub>2</sub> umgewandelt. Beim Bestrahlen einer Lösung von Tricarbonylnitrosylkobalt in CF<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> entstehen Di- $\mu$ -difluormethylen-bis(tricarbonylkobalt)(Co–Co) (2), Co(NO)<sub>2</sub>Br und CoBr<sub>2</sub>.



Vollständige Informationen über die Zusammensetzung und Struktur von (1) und (2) ergeben sich aus den 70eV-Massenpektren der bereits bei Raumtemperatur leicht sublimierbaren Verbindungen. Mit höchster Intensität treten die Signale der Fragmente M(CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>M<sup>+</sup> (M = Fe, Co) auf; fernerhin findet man die Signale der Molekülionen und der durch Abspaltung von CO entstehenden Dissoziationsprodukte sowie der Spaltstücke von M(CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup>. Im Einklang mit den angenommenen Strukturen sind auch die IR-Spektren der Komplexe (vgl. Tabelle); sie lassen erkennen, daß (1) eine brückebildende CO-Gruppe hat, (2) jedoch nicht. Auf Metall-Metall-Bindungen weist der Diamagnetismus der Verbindungen. (1) und (2) sind in organischen Lösungsmitteln wie Äther, Petroläther, Benzol oder Methanol löslich und kristallisieren hieraus in gelben Nadeln. Ebenso wie Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub> stabiler ist als Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>, ist (1) an der Luft beständiger als (2), schmilzt aber bei 104 °C nur unter Zersetzung; (2) sublimiert bei 45 °C unter Atmosphärendruck.

Wenn man eine Lösung von Fe(CO)<sub>5</sub> in CF<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> bestrahlt, bildet sich orangegelbes, flüchtiges Tetracarbonyl-bis(bromdifluormethyl)eisen (CF<sub>2</sub>Br)<sub>2</sub>Fe(CO)<sub>4</sub> (3). Auch diese Verbindung, welche wahrscheinlich die Vorstufe von (1) ist, konnte durch ihr IR-Spektrum (vgl. Tabelle) und ihr Massenspektrum charakterisiert werden. Da (3) mehr als eine IR-aktive CO-Absorptionsbande aufweist, muß die Verbindung in der *cis*-Form vorliegen. Die Signale des Molekülionen und der Fragmentionen des Massenspektrums von (3) zeigen wegen der Isotopie des Broms Triplett- bzw. Dublettstruktur.

Tabelle. CO-Banden (cm<sup>-1</sup>) der IR-Spektren von (1), (2) sowie (3) in n-Hexan-Lösung, von Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub> in festem Zustand, der Brückenform von Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub> in n-Hexan und von *cis*-Fe(CO)<sub>4</sub>Br<sub>2</sub> in Chloroform.

Fe <sub>2</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (CO) <sub>7</sub> (1)	Fe <sub>2</sub> (CO) <sub>9</sub> [2]
2091 sst 1894 st	2082 st 1829 sst
2064 st	2019 sst
2056 st	
Co <sub>2</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (CO) <sub>6</sub> (2)	Co <sub>2</sub> (CO) <sub>8</sub> [3]
2128 s	2112 ss 1866 m
2095 st	2071 sst 1857 st
2086 m	2044 sst 1832 ss
2070 sst	2031 st
2041 m	2001 s
Fe(CO) <sub>5</sub> (CF <sub>2</sub> Br) <sub>2</sub> (3)	<i>cis</i> -Fe(CO) <sub>4</sub> Br <sub>2</sub> [4]
2131 s	2155 s
2100 sst	2112 st
2065 st	2109 st
	2082 st

### Arbeitshinweise:

Zur Darstellung von (1) wird das Dampfgemisch bestrahlt, das sich bei 0 °C im luftleeren Reaktionsgefäß aus Quarzglas über einem äquimolaren Gemisch aus Fe(CO)<sub>5</sub> und CF<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>

bildet (p ≈ 80 Torr), zur Darstellung von (2) und (3) eine 0.03 M Lösung von Co(CO)<sub>3</sub>NO bzw. Fe(CO)<sub>5</sub> in CF<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>. Durch die Bedeckung der Gefäßwände mit dunkelfarbigem, festen Reaktionsprodukten werden die Umsetzungen nach etwa 3 Std. beendet. Das Ende der Gasreaktion kann man am Aufhören des Druckanstieges durch Entwicklung von Kohlenmonoxid und Tetrafluoräthylen erkennen. (1) läßt sich nach dem Abpumpen der Gase und des Überschusses an Ausgangsstoffen in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Vorlage sublimieren und aus Petroläther umkristallisieren. Die zunächst entstehenden Suspensionen, in welchen (2) und (3) gelöst sind, müssen vor dem Eindampfen im Vakuum unter Stickstoff filtriert werden. Schließlich lassen sich die reinen Verbindungen im Hochvakuum auf einen Kühlfinger (Trockeneis) sublimieren. Die Ausbeuten sind, wie häufig bei photochemischen Reaktionen, gering: bei einem Gas- bzw. Lösungsvolumen von 100 ml ≈ 15 bis 20 mg.

Eingegangen am 11. Dezember 1969 [Z 136]

[\*] Prof. Dr. F. Seel und Dipl.-Chem. G.-V. Röschenthaler  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
66 Saarbrücken

[1] Typ TQ 81, Quarzlampen GmbH Hanau.

[2] F. A. Cotton, A. D. Liehr u. G. Wilkinson, J. inorg. nuclear Chem. 1, 175 (1955).

[3] G. Bor, Spectrochim. Acta 19, 1209, 2065 (1963).

[4] R. C. Taylor u. W. D. Horrocks, Inorg. Chem. 3, 584 (1964).

## Ungewöhnliche Spaltung Sn<sub>n</sub>Sn-disubstituierter Oxastannadihydroanthracene durch Elektronenstoß

Von I. Lengyel und M. J. Aaronson<sup>[\*]</sup>

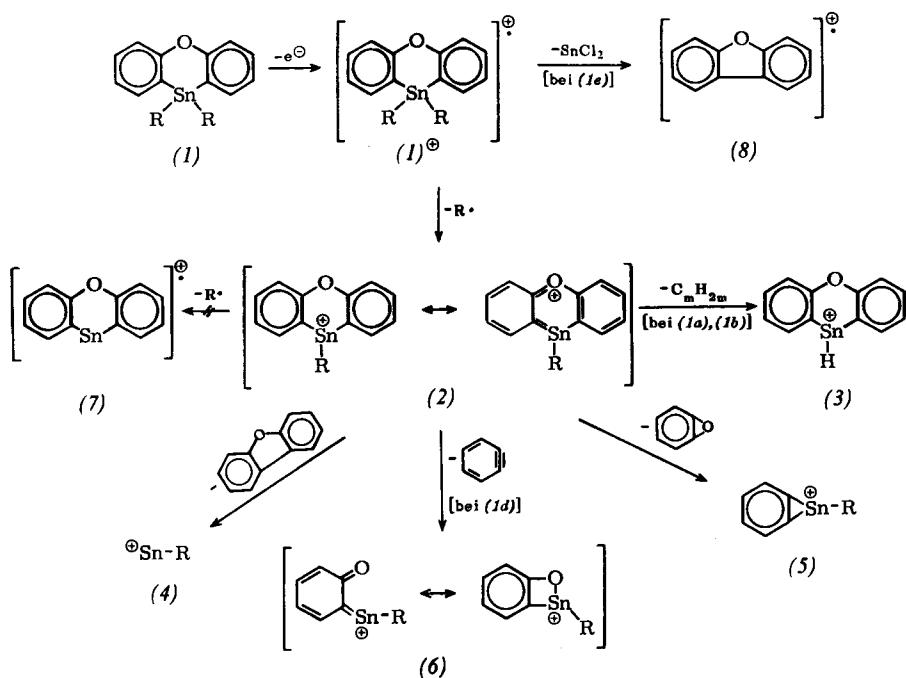
Die beiden häufigsten Ionen in den Massenspektren von 10,10-Dialkyl-9-oxa-10-stanna-9,10-dihydroanthracenen (1) (R = n-C<sub>m</sub>H<sub>2m+1</sub>, m ≥ 2) sind (2) und (3). Das Primär-Radikalkation (1)<sup>+</sup> spaltet zunächst ein Alkyradikal ab zum Kation (2), das dann durch Freisetzung der zweiten Alkylgruppe als Alken unter gleichzeitiger Verschiebung eines Wasserstoffs zum Metall in (3) übergeht<sup>[1]</sup>. Diese Folge ist an den Verbindungen (1a) und (1b) beobachtet worden.

Es interessierte nun das Verhalten von Verbindungen, deren Struktur eine solche Wasserstoffverschiebung erschwert oder nicht zuläßt. Geeignet schienen die Derivate (1c)–(1e)<sup>[2]</sup>. Ihre Massenspektren<sup>[3]</sup> zeigen zwar noch starke Signale für die Ionen (2c)–(2e), aber keine Signale für (3c)–(3e).

Bei der weiteren Fragmentierung unter Abspaltung neutraler Teilchen konkurrieren mehrere neuartige Prozesse. Bevorzugt werden die Ionen (4c)–(4e) neben Dibenzofuran als neutralem Spaltprodukt gebildet. Dieser Zerfallsmodus wird für die Verbindungen (1d) und (1e) durch das Auftreten der entsprechenden metastabilen Signale bestätigt. Daneben wird Eliminierung von C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O unter Bildung der Ionen (5c)–(5e) beobachtet. Von Interesse ist schließlich die Abspaltung von C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (Dehydrobenzol) aus (1d), die mit dem Auftreten einer metastabilen Massenlinie (m/e = 228.8 für das <sup>109</sup>Sn-Isotop<sup>[4]</sup>) verbunden ist. Dabei entsteht das Ion (6), m/e = 289. Die Eliminierung von C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> aus anderen Ionen mit gerader Elektronenzahl wird auch bei Elektronenstoßexperimenten mit Dialkylderivaten (1), R = Alkyl, beobachtet<sup>[5]</sup>.

Die Fragmentierung (2d)→(6) wird durch die Resonanzstabilisierung des Ions (6d) begünstigt; sie kann offenbar die hohe, zur Bildung des Neutralteilchens (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) erforderliche Energie aufbringen.

Die Ausstoßung von Dehydrobenzol als Neutralteilchen erfordert weniger Energie als die Abtrennung eines Phenylradikals [(2d)→(7)]. Zerfallsreaktionen, bei denen Teilchen mit gerader Elektronenzahl in solche mit ungerader übergehen, sind allgemein<sup>[6]</sup>, wenn nicht verboten, so doch zumindest selten in der organischen Massenspektrometrie. Tatsächlich wird das Radikalkation (7) aus keiner der hier untersuchten Verbindungen gebildet.



(a), R = n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>; (b), R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; (c), R = CH<sub>3</sub>; (d), R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; (e), R = Cl

Die Elektronenstoßionisation der Dichlorverbindung (1e) führt, wie man aus den relativen Intensitäten der Massenlinien schließen kann, überwiegend zur Abspaltung von SnCl<sub>2</sub> (nicht etwa von Cl<sup>+</sup>) als Neutralteilchen, wobei das metall- und halogenfreie Ion (8), m/e = 168 (Basis-Massenlinie bei 12 eV), entsteht. Diese Beobachtung ist in Einklang mit der bekannten Reihenfolge der Sn-R-Bindungsstärken: Sn-Alkyl < Sn-Phenyl < Sn-Cl<sup>[7,8]</sup>.

Eingegangen am 2. Dezember 1969 [Z 130]

[\*] Prof. Dr. I. Lengyel und M. J. Aaronson, M.S.  
Department of Chemistry  
St. John's University  
Jamaica, New York 11432 (USA)

[1] Teilweise vorgetragen auf der 17. Annual Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics, Dallas (Texas) 1969; Conference Abstracts S. 403.

[2] E. J. Kupchik, J. A. Ursino u. P. R. Boudjouk, J. organometallic Chem. 10, 269 (1967). — Wir danken Professor Kupchik für die Überlassung der in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen.

[3] Die Massenspektren wurden auf den Geräten CEC 21-103C und Hitachi RMU-6D bei 70 und 12 eV, 50 μA, gemessen.

[4] Die Signalgruppen, die sich aufgrund der Anwesenheit von Zinnisotopen bilden, erleichtern die Identifizierung der Signale („natürliche Markierung“), so daß Untersuchungen mit der hochauflösenden Massenspektrometrie weitgehend entbehrlich werden.

[5] I. Lengyel u. M. J. Aaronson, unveröffentlicht.

[6] F. W. McLafferty: Interpretation of Mass Spectra. Benjamin, New York 1966, S. 140.

[7] M. Gielen u. J. Nasielski, Bull. Soc. chim. belges 1968, 77.

[8] D. B. Chambers, F. Glockling u. J. R. C. Light, Quart. Rev. (chem. Soc., London) 22, 317 (1968).

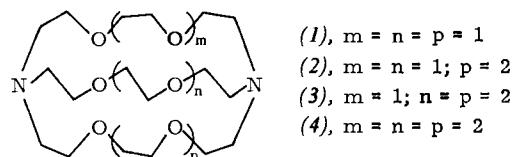
## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Kryptate, eine neue Klasse von Kationkomplexen

Von J. M. Lehn<sup>[\*]</sup>

Die Komplexbildung zwischen Alkalimetall- und Erdalkalimetall-Kationen mit organischen Donoren ist von Bedeutung für 1. die Aktivierung anorganischer Anionen in organischen Lösungsmitteln und 2. den Transport der Kationen.

Wir konnten Diaza-polyoxa-makrobicyclen des folgenden Typs synthetisieren<sup>[1]</sup>:



Diese Substanzen bilden mit einigen Kationen stabile Komplexe, die als Einschlußverbindungen aufgefaßt werden können. Da in ihnen das Kation in der Mitte der molekularen Höhlung „versteckt“ ist, wird dafür die Bezeichnung „Kryptate“ vorgeschlagen.

Die Stabilitätskonstanten der Komplexe von (1) mit Alkalimetallen/Erdalkalimetallen nehmen in folgender Reihe ab: Ba<sup>2+</sup> > Sr<sup>2+</sup> > K<sup>+</sup> > Ca<sup>2+</sup> > Rb<sup>+</sup> > Na<sup>+</sup> > Li<sup>+</sup> > Cs<sup>+</sup> (in Wasser). Die Bicyclen und die Komplexe können in mehreren Konformationen vorliegen.

Mit (1) kann man anorganische Salze in organische Lösung überführen. Beispielsweise werden KSCN, KF und Ba(SCN)<sub>2</sub> in Chloroform löslich.

Die Geschwindigkeit des Kationaustauschs (in D<sub>2</sub>O) konnte in einigen Fällen NMR-spektroskopisch gemessen werden. Alkalimetall-Kationen tauschen bei 30 °C viel schneller aus als Erdalkalimetall-Kationen.

Wenn man Kaliumhydroxid in Tetrahydrofuran mit (1) in Lösung bringt, wird das Hydroxidion zu einer sehr starken Base, die u. a. ein Proton von der Methylengruppe in Fluoren abspaltet.

[GDCh-Ortsverband Karlsruhe, am 11. Dezember 1969]  
[VB 225]

[\*] Prof. Dr. J. M. Lehn  
Institut de Chimie, Université de Strasbourg  
Strasbourg, 1 rue Blaise Pascal (Frankreich)

[1] B. Dietrich, J. M. Lehn u. J. P. Sauvage, Tetrahedron Letters 1969, 2885, 2889.