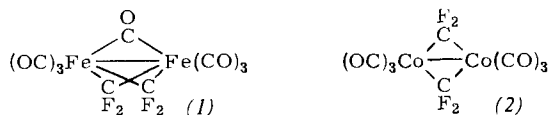


μ -Carbonyl-di- μ -difluormethylen-bis(tricarbonyl-eisen)(Fe-Fe) und Di- μ -difluormethylen-bis(tricarbonylkobalt)(Co-Co)

Von Fritz Seel und Gerd-Volker Rösenthaler^[*]

Es ist uns der Nachweis gelungen, daß in mehrkernigen Carbonylmittel-Komplexen CO- durch CF₂-Brücken ersetzt werden können. Durch Bestrahlen mit einem Quecksilberhochdruckbrenner^[1] wird ein Gemisch der Dämpfe von Pentacarbonyleisen und Dibromdifluormethan in μ -Carbonyl-di- μ -difluormethylen-bis(tricarbonyleisen)(Fe-Fe) (1) neben Fe(CO)₄Br₂ und FeBr₂ umgewandelt. Beim Bestrahlen einer Lösung von Tricarbonylnitrosylkobalt in CF₂Br₂ entstehen Di- μ -difluormethylen-bis(tricarbonylkobalt)(Co-Co) (2), Co(NO)₂Br und CoBr₂.



Vollständige Informationen über die Zusammensetzung und Struktur von (1) und (2) ergeben sich aus den 70eV-Massenspektren der bereits bei Raumtemperatur leicht sublimierbaren Verbindungen. Mit höchster Intensität treten die Signale der Fragmente M(CF₂)₂M⁺ (M = Fe, Co) auf; fernerhin findet man die Signale der Molekülonen und der durch Abspaltung von CO entstehenden Dissoziationsprodukte sowie der Spaltstücke von M(CF₂)₂⁺. Im Einklang mit den angenommenen Strukturen sind auch die IR-Spektren der Komplexe (vgl. Tabelle); sie lassen erkennen, daß (1) eine brückenbildende 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 Fe₂(CO)₉ stabiler ist als Co₂(CO)₈, 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)₅ in CF₂Br₂ bestrahlt, bildet sich orange gelbes, flüchtiges Tetracarbonyl-bis(bromdifluormethyl)eisen (CF₂Br)₂Fe(CO)₄ (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 Molekülonen und der Fragmentionen des Massenspektrums von (3) zeigen wegen der Isotopie des Broms Triplett- bzw. Dublettstruktur.

Tabelle. CO-Banden (cm⁻¹) der IR-Spektren von (1), (2) sowie (3) in n-Hexan-Lösung, von Fe₂(CO)₉ in festem Zustand, der Brückenform von Co₂(CO)₈ in n-Hexan und von *cis*-Fe(CO)₄Br₂ in Chloroform.

Fe ₂ (CF ₂) ₂ (CO) ₇ (1)	Fe ₂ (CO) ₉ [2]
2091 sst 1894 st	2082 st 1829 sst
2064 st	2019 sst
2056 st	
Co ₂ (CF ₂) ₂ (CO) ₆ (2)	Co ₂ (CO) ₈ [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) ₄ (CF ₂ Br) ₂ (3)	<i>cis</i> -Fe(CO) ₄ Br ₂ [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)₅ und CF₂Br₂

bildet (p ≈ 80 Torr), zur Darstellung von (2) und (3) eine 0,03 M Lösung von Co(CO)₃NO bzw. Fe(CO)₅ in CF₂Br₂. 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. Rösenthaler
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,Sn-disubstituierter Oxastannadihydroanthracene durch Elektronenstoß

Von I. Lengyel und M. J. Aaronson^[*]

Die beiden häufigsten Ionen in den Massenspektren von 10,10-Dialkyl-9-oxa-10-stanna-9,10-dihydroanthracenen (1) (R = n-C_mH_{2m+1}, m ≥ 2) sind (2) und (3). Das Primär-Radikalkation (1)[•] spaltet zunächst ein Alkylradikal ab zum Kation (2), das dann durch Freisetzung der zweiten Alkylgruppe als Alken unter gleichzeitiger Verschiebung eines Wasserstoffs zum Metall in (3) übergeht^[1]. 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)^[2]. Ihre Massenspektren^[3] 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 C₆H₄O unter Bildung der Ionen (5c)–(5e) beobachtet. Von Interesse ist schließlich die Abspaltung von C₆H₄ (Dehydrobenzol) aus (1d), die mit dem Auftreten einer metastabilen Massenslinie (m/e = 228,8 für das ¹²⁰Sn-Isotop^[4]) verbunden ist. Dabei entsteht das Ion (6), m/e = 289. Die Eliminierung von C₆H₄ aus anderen Ionen mit gerader Elektronenzahl wird auch bei Elektronenstoßexperimenten mit Dialkylderivaten (1), R = Alkyl, beobachtet^[5]. Die Fragmentierung (2d) → (6) wird durch die Resonanzstabilisierung des Ions (6d) begünstigt; sie kann offenbar die hohe, zur Bildung des Neutralteilchens (C₆H₄) 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^[6], wenn nicht verboten, so doch zumindest selten in der organischen Massenspektrometrie. Tatsächlich wird das Radikalkation (7) aus keiner der hier untersuchten Verbindungen gebildet.