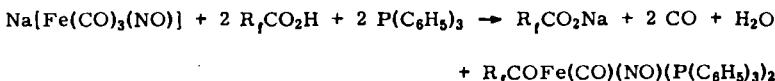


WALTER HIEBER, WERNER KLINGSHIRN und WOLFGANG BECK

Perfluorierte Acyl-eisennitrosylcarbonyle $R_fCOFe(CO)(NO)(P(C_6H_5)_3)_2^1)$

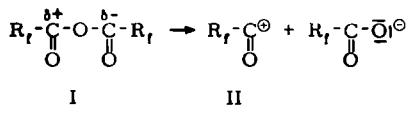
Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München
(Eingegangen am 24. Juli 1964)

Mit perfluorierten Carbonsäureanhydriden geht Natrium-tricarbonylnitrosylferrat im Gegensatz zu anderen Na-Carbonylmallaten keine Reaktion ein, mit den betreffenden Perfluorcarbonsäuren selbst bilden sich jedoch bei Anwesenheit von Triphenylphosphin stabile Acylverbindungen gemäß ($R_f = CF_3$ und C_2F_5):

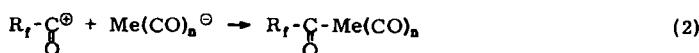
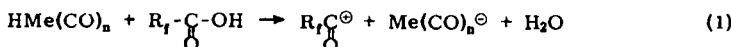


Mit höheren Perfluorcarbonsäuren oder schwächeren Liganden wie $\text{As(C}_6\text{H}_5)_3$ (L) entsteht keine derartige Acylverbindung, sondern es bilden sich unter Disproportionierung Derivate von Eisennitrosylcarbonyl $\text{Fe(NO)}_2\text{L}_2$. — Bei der Umsetzung des Natrium-tricarbonylnitrosylferrats mit Trifluoressigsäure und dem im Vergleich zum Triphenylphosphin stärker basischen Tricyclohexylphosphin entsteht das Phosphoniumsalz $[\text{HP(C}_6\text{H}_{11})_3][\text{Fe(CO)}_3(\text{NO})]$.

Bereits früher wurde über Reaktionen von perfluorierten Carbonsäureanhydriden mit Carbonylmallaten, die zu Acyl-Metallcarbonylen führen, berichtet²⁾. Der Reaktionsverlauf erklärt sich hierbei durch das Auftreten der Ionen II, die sich bei Annäherung eines in einem organischen polaren Medium gelösten, nucleophilen Agens (Carbonylmallat) an das perfluorierte Anhydrid über einen Übergangszustand I bilden können:



Nachdem sich zeigte, daß Natrium-tricarbonylnitrosylferrat³⁾ mit Anhydriden von Perfluorcarbonsäuren nicht reagiert, wurde versucht, die perfluorierte Carbonsäure direkt auf einen Carbonylwasserstoff einwirken zu lassen. Das hierbei gemäß (1) gebildete Kation kann sofort von dem Carbonylmallatanion abgefangen werden (2) ($\text{Me} = \text{Metall}$):

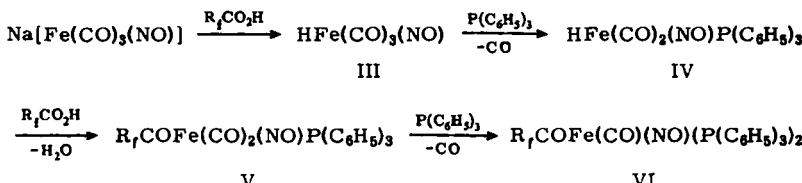


¹⁾ 141. Mitteil. über Metallcarbonyle. — 140. Mitteil.: TH. KRUCK und M. HÖFLER, Chem. Ber. **97**, 2289 [1964].

²⁾ W. HIEBER und E. LINDNER, Chem. Ber. **95**, 2042 [1962].

³⁾ W. HIEBER und H. BEUTNER, Z. anorg. allg. Chem. **320**, 101 [1963].

Da phosphinhaltige Acyl- und Alkylmetallcarbonyle weit beständiger sind als die unsubstituierten Verbindungen^{2,4)}, wurden die Umsetzungen der Perfluorcarbonäuren mit Tricarbonylnitrosylferrat bei Anwesenheit von Triphenylphosphin durchgeführt. Versetzt man eine ätherische Lösung von $\text{Na}[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{NO})]$ und $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ bei -60° langsam mit *Trifluoressigsäure* und steigert die Temperatur allmählich bis zum Sieden, so erhält man neben $\text{F}_3\text{CCO}_2\text{Na}$ eine tiefrote, luftbeständige Verbindung der Zusammensetzung $\text{F}_3\text{CCOF}(\text{CO})(\text{NO})(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2$. Ebenso bildet sich mit *Perfluorpropionsäure* die Verbindung $\text{C}_2\text{F}_5\text{COF}(\text{CO})(\text{NO})(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2$. Beide Verbindungen entstehen als Endprodukte der möglichen Reaktionsfolge ($\text{R}_f = \text{CF}_3, \text{C}_2\text{F}_5$):



Über die Reihenfolge der Reaktionsschritte lassen sich jedoch keine sicheren Aussagen machen.

Die Perfluoracylverbindungen werden durch die im IR-Spektrum beobachteten CO- und NO-Valenzfrequenzen bei 1930 und 1710/cm charakterisiert (vgl. Tab.). Wegen des, im Vergleich zum CO und NO, geringeren π -Elektronenacceptorvermögens der $P(C_6H_5)_3$ -Substituenten liegen die CO- und NO-Valenzschwingungen bei relativ niedrigen Wellenzahlen. Sie sind vergleichbar mit denen des isoelektronischen Carbonylnitrosyl-bis(triphenylphosphin)-kobalt $Co(CO)(NO)(P(C_6H_5)_3)_2$ ($\nu(CO)$ 1943/cm; $\nu(NO)$ 1709/cm). Die CO-Schwingung der Acylgruppe tritt bei 1688/cm auf.

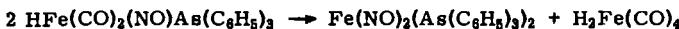
IR-Absorptionsfrequenzen [cm^{-1}] von $R_f\text{COFe(CO)(NO)(P(C}_6\text{H}_5)_3)_2$ (fest in KBr)

$\text{F}_3\text{CCOF}\text{e}(\text{CO})(\text{NO})(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2$	1931 ss 1894 w-m 1710 s 1686 ss 1210 s 1195 s } 1143 s }	$\nu(\text{CO})$ Kombinationsschwingung? $\nu(\text{NO})$ $\nu(\text{C=O})$ $\nu(\text{C-F})$
$\text{C}_2\text{F}_5\text{COFe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2$	1933 ss 1892 w-m 1711 s 1688 ss	$\nu(\text{CO})$ Kombinationsschwingung? $\nu(\text{NO})$ $\nu(\text{C=O})$

Bringt man $\text{Na}[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{NO})]$ mit Triphenylphosphin und *Perfluorbuttersäure* zur Reaktion, so läßt sich Dinitrosyl-bis(triphenylphosphin)-eisen isolieren, das durch Analyse und IR-Spektrum identifiziert wird. Ähnlich verläuft die Reaktion des Natriumsalzes mit *Triphenylarsin* und Perfluoressigsäure, hier unter Bildung von $\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2$. Offensichtlich zerfallen bei diesen Umsetzungen die intermediär gebildeten Verbindungen III, IV oder V unter Disproportionierung, bevor

⁴⁾ W. HIEBER und E. LINDNER, Chem. Ber. 94, 1417 [1961].

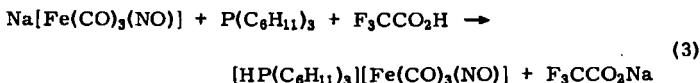
eine weitere Reaktion erfolgen kann. Dabei treten die Derivate des Eisennitrosylcarbonyls auf, z. B.



Diese Reaktion entspricht der schon früher beobachteten³⁾ Zersetzung des Hydrids:



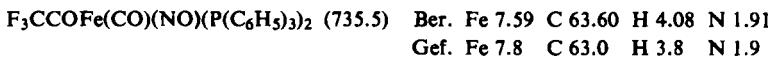
Besondere Beachtung verdient die unter den gleichen Bedingungen durchgeführte Reaktion des Natriumsalzes mit *Tricyclohexylphosphin* und Perfluoresigsäure. Mit dem im Vergleich zum Triphenylphosphin stärker basischen⁵⁾ Tricyclohexylphosphin bildet sich nach (3) das Phosphoniumsalz $[\text{HP}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3][\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{NO})]$, das als in



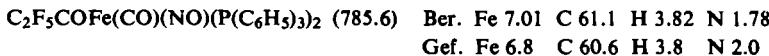
Äther unlösliche Verbindung ausfällt. Der salzartige Charakter dieser Verbindung wird durch ihre Leitfähigkeit in Aceton bewiesen. Das IR-Spektrum zeigt die unveränderten CO- und NO-Banden des $[\text{Fe}(\text{CO})_3\text{NO}]^\ominus$ -Anions⁶⁾ ($\nu(\text{CO})$: 1986, 1870/cm; $\nu(\text{NO})$: 1645/cm; fest in KBr). Die P—H-Valenzschwingung des Phosphonium-Kations $[\text{HP}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3]^\oplus$ wird bei 2328/cm gefunden.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Umsetzung von Natrium-tricarbonylnitrosylferrat mit Trifluoresigsäure und Triphenylphosphin: Zu einer auf -65° gekühlten Lösung von 1.0 g $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ und 330 mg $\text{Na}[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{NO})]^\ominus$ in 50 ccm Äther fügt man 5 ccm *Trifluoresigsäure* und erhöht die Temperatur langsam. Bei -40° beobachtet man feinkristallines $\text{F}_3\text{CCO}_2\text{Na}$, das sich oberhalb -20° unter Gasentwicklung (CO) wieder auflöst. Nach längerem Stehenlassen, schneller beim Erhitzen, scheiden sich aus der rotbraunen Lösung tiefrote Kristalle ab, die abgesaugt (G 4) und durch Waschen mit Äther und Aceton vom $\text{F}_3\text{CCO}_2\text{Na}$ befreit werden. Die Substanz ist luftbeständig und in den üblichen Lösungsmitteln nur wenig löslich.



Reaktion mit Perfluorpropionsäure und Triphenylphosphin: 290 mg $\text{Na}[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{NO})]^\ominus$, 1.3 g $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ und 6 ccm $\text{C}_2\text{F}_5\text{CO}_2\text{H}$ reagieren unter den angegebenen Bedingungen ebenso unter Bildung der entsprechenden *Perfluorpropionyl-Verbindung*. Die tiefrote Substanz ist luftbeständig und zeigt nur geringe Löslichkeit.



Es wurde ferner versucht, die Reaktion ebenso mit *n-Perfluoroctansäure* und Triphenylphosphin durchzuführen. Aus der hierbei gebildeten tiefrotbraunen Lösung lässt sich jedoch kein definiertes Reaktionsprodukt isolieren.

Schließlich wurde eine Lösung von 1 g $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ und 194 mg $\text{Na}[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{NO})]^\ominus$ in 40 ccm Äther bei -50° mit 4 ccm *Perfluorbuttersäure* versetzt. Bei Temperaturerhöhung

5) A. HENDERSON JR. und C. A. STREULI, J. Amer. chem. Soc. 82, 5791 [1960].

6) W. BECK, Chem. Ber. 94, 1214 [1961].

setzt Gasentwicklung ein, und bei ca. 20° scheiden sich dunkle, rechteckige Täfelchen aus, die abgesaugt (G 3) und mit Äther gewaschen werden. Nach Analyse und IR-Spektrum handelt es sich bei der acetonlöslichen Substanz um das schon bekannte *Dinitrosyl-bis(tri-phenylphosphin)-eisen*. — Die entsprechende *Triphenylarsin-Verbindung* $\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2$ entsteht ebenso aus einer äther. Lösung von $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ und $\text{Na}[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{NO})]$ mit $\text{F}_3\text{CCO}_2\text{H}$ (Ausgangstemp. -65°). Bei Raumtemp. kristallisiert die dunkelbraune Substanz aus der eingeengten Reaktionslösung. Sie wird IR-spektroskopisch identifiziert.

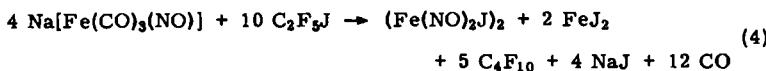
Umsetzung von Natrium-tricarbonylnitrosylferrat mit Trifluoressigsäure und Tricyclohexylphosphin: Die äther. Lösung von 1.0 g *Tricyclohexylphosphin* und 240 mg $\text{Na}[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{NO})]$ wird bei -65° mit 4 ccm *Trifluoressigsäure* versetzt. Es fällt eine gelbe, kristalline Substanz aus, die auch bei 40° nicht mehr in Lösung geht. Sie wird abgesaugt, mit Wasser und Äther gewaschen und getrocknet. Die luftempfindliche Verbindung löst sich leicht in Aceton, wenig in Äther; in Wasser ist sie unlöslich.

[$\text{HP}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$][$\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{NO})$]] (451.3)	Ber. Fe 12.37	C 55.88	H 7.59	N 3.10
	Gef. Fe 12.6	C 54.0	H 7.3	N 3.04

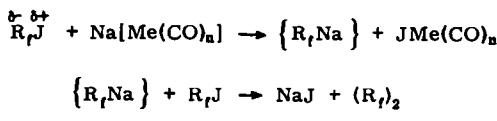
Leitfähigkeitsmessung in absol. Aceton: $\mu_V = 114 [\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{Mol}^{-1}]$, $V = 1.07 \cdot 10^3 [\text{l} \cdot \text{Mol}^{-1}]$.

Nachtrag

Schließlich wurde die *Umsetzung* von $\text{Na}[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{NO})]$ mit *Perfluoräthyljodid* untersucht. Bei -60° wird eine äther. Lösung von $\text{C}_2\text{F}_5\text{J}$ mit (150 mg) $\text{Na}[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{NO})]$ versetzt. Unter lebhafter Gasentwicklung (CO) wird die Lösung bei Temperaturerhöhung dunkelbraun. Außer NaJ und FeJ_2 konnte C_4F_{10} (gaschromatographisch) und $(\text{Fe}(\text{NO})_2\text{J})_2$ festgestellt werden. Danach verläuft die Reaktion — wohl unter primärer Bildung von $\text{JFe}(\text{CO})_3(\text{NO})$ — gemäß (4).



Wie auch bei der Umsetzung von F_3CJ mit $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$, die zu $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{J}$ führt, beobachtet wurde⁷⁾, wirken demnach die perfluorierten Alkyljodide mit der positiven Partialladung am Jodatom gegenüber Carbonylmetallaten *nicht* alkylierend, sondern geben die entsprechenden Jodverbindungen. Der Reaktionsverlauf lässt sich dabei wie folgt deuten:



⁷⁾ W. BECK, W. HIEBER und H. TENGLER, Chem. Ber. 94, 862 [1961].