

WALTER HIEBER, JOHANNES MUSCHI
und HORST DUCHATSCH

Perfluorierte Organokobalt- und -mangancarbonyle und ihr Verhalten gegenüber Stickoxid¹⁾

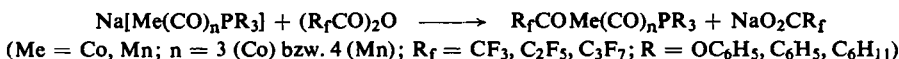
Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München

(Eingegangen am 24. Mai 1965)

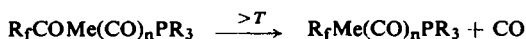
Im Anschluß an frühere Arbeiten werden eine Reihe monophosphin-substituierter Perfluoracyl- und Perfluoralkylkobalt- und -mangancarbonyle $R_fMe(CO)_nPR_3$ ($R_f = CF_3CO, CF_3, C_2F_5CO, C_2F_5, C_3F_7CO, C_3F_7$; $Me = Co, Mn$; $n = 3$ bzw. 4; $R = OC_6H_5, C_6H_5, C_6H_{11}$) beschrieben. Die Kobaltverbindungen liefern mit Stickoxid entsprechende Alkylkobaltnitrosyle $R_fCo(NO)_2PR_3$, während sich die betreffenden Manganverbindungen bei Einwirkung von NO zersetzen. Die Strukturen der Verbindungen werden anhand ihrer IR-Spektren diskutiert.

1. PERFLUORACYL- UND PERFLUORALKYLCARBONYLE VON KOBALT UND MANGAN

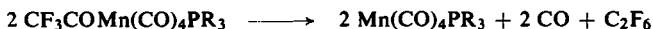
Die *Perfluoracylmetallcarbonyle* erhält man in bekannter Weise^{2,3)} durch Umsetzung phosphinstituierter Carbonylmetallate(–I) mit perfluorierten Carbonsäureanhydriden:



Die farblosen bis gelben Verbindungen lassen sich beim Erwärmen in Lösung zu den entsprechenden thermisch sehr stabilen *Alkylderivaten decarbonylieren*:



Nur die Phosphin-trifluoracyl-mangantetracarbonyle liefern bei Temperaturerhöhung unter teilweiser Zersetzung die betreffenden substituierten Carbonyle, entspr.



Die charakteristischen *Eigenschaften* der Metallorganyle sind in Abhängigkeit vom jeweiligen Liganden PR_3 und der Größe des organischen Restes R_f *abgestuft*. Mit zunehmender Basizität des Substituenten in der Reihe $P(OC_6H_5)_3 \rightarrow P(C_6H_5)_3 \rightarrow P(C_6H_{11})_3$ ergibt sich nämlich eine Erhöhung der Stabilität und Verminderung der Decarbonylierungstendenz. Andererseits erfolgt mit der Zahl der Fluoratome eine Lockerung der Carbonylgruppe zwischen Metall und Rest R_f , was wiederum eine CO-Abspaltung bei niedrigeren Temperaturen bewirkt.

Eine Zusammenstellung monophosphinstituierter Organokobalt- und -mangancarbonyle enthält Tab. 4.

¹⁾ 148. Mitteil. über Metallcarbonyle. — 147. Mitteil.: W. Hieber und E. H. Schubert, Z. anorg. allg. Chem. **338**, 37 (1965).

²⁾ W. Hieber und E. Lindner, Chem. Ber. **95**, 2042 (1962); W. Hieber, W. Beck und E. Lindner, Z. Naturforsch. **16b**, 229 (1961).

³⁾ W. Hieber, G. Faulhaber und F. Theubert, Z. anorg. allg. Chem. **314**, 125 (1962).

2. PERFLUORIERTE ALKYLKOBALTNITROSYLE

Bereits früher²⁾ wurde das Pentafluoräthyl-triphenylphosphin-kobaltdinitrosyl durch Umsetzung der entsprechenden Tricarbonylverbindung mit Stickoxid als erster Vertreter eines „Organokobaltnitrosyls“ erhalten. Es lag daher nahe zu versuchen, auch in den Verbindungen $C_nF_{2n+1}Co(CO)_3P(OC_6H_5)_3$ das Kohlenoxid durch 2 Moll. NO zu ersetzen. Dies gelang durch Einwirkung von NO in Benzollösung bei 50–70°:



Die Reaktionen verlaufen leicht und *praktisch quantitativ*. Die rotbraunen triphenylphosphitsubstituierten *Perfluororganokobaltnitrosyle* sind durch die Elektronegativität des Perfluoralkylrestes besonders stabilisiert und bei Raumtemperatur auch gegenüber Luftsauerstoff relativ beständig.

Im Gegensatz hierzu wurde bei der Einwirkung von Stickoxid auf die entsprechenden *Organomangancarbonyle* lediglich eine *Zersetzung* der Verbindungen unter Oxidation des Metalls zu Mn^{II} beobachtet.

3. IR-SPEKTREN UND STRUKTUR

Die IR-Spektren der *triphenylphosphitsubstituierten, perfluorierten Organokobalt-tricarbonyle* zeigen jeweils eine CO-Bande geringer Intensität sowie eine oder zwei sehr starke, längerwellige CO-Absorptionen. Die Acylverbindungen werden darüber hinaus durch die CO-Absorptionen der R_fCO -Gruppe bei ca. 1680/cm charakterisiert (Tab. 1). Man kann davon ausgehen, daß den Verbindungen die Struktur einer trigonalen Bipyramide mit dem Phosphit- und Acyl- bzw. Alkyl-Rest auf der dreizähligen Achse zukommt. Betrachtet man diese Liganden als Punktmassen, so sind zwei CO-Valenzschwingungen der Rassen A_1 und E zu erwarten (Punktgruppe C_{3v}). Bei den Acylkobaltcarbonylen wird die dreizählige Symmetrie durch die Acylgruppe erniedrigt, so daß hier die E-Schwingung aufspaltet. Auch bei den perfluorierten Alkylverbindungen ist eine Symmetriestörung, hervorgerufen besonders durch den Phosphit-Rest, zu beobachten; die Aufspaltung ist jedoch wesentlich geringer. Die *Dinitrosyl-Verbindungen* weisen erwartungsgemäß zwei NO-Valenzfrequenzen auf (Tab. 2).

Für die *monophosphinsubstituierten perfluorierten Organomangantetracarbonyle* des Typs $R_fMn(CO)_4PR_3$ (Tab. 1) ist bei oktaedrischer Umgebung des zentralen Mangansatoms *cis*- oder *trans*-Stellung der beiden Liganden R_f und PR_3 zu diskutieren. Bei *cis*-Stellung (Punktgruppe C_s mit R_f und PR_3 als Punktmasse) sind vier IR-aktive CO-Valenzschwingungen der Rassen $3A'$ und A'' zu erwarten, während bei *trans*-Konfiguration (Punktgruppe C_{4v}) nur zwei $\nu_{C\equiv O}$ -Banden (A_1 und E) auftreten sollten. Da alle in Tab. 1 angeführten Verbindungen vier intensive Banden im 5μ -Bereich zeigen, liegt hier *cis*-Stellung der beiden Liganden R_f und PR_3 vor. Die gegenüber den Alkyl- und Acetylmangancarbonylen³⁾ beobachtete Frequenzerhöhung von $\nu_{C\equiv O}$ bei den entsprechenden Perfluorverbindungen zeigt den induktiven Effekt der elektronegativen Reste R_f . Die Acylverbindungen werden durch die Absorption der Keto-Gruppe bei ca. 1640/cm charakterisiert.

Tab. 1. Infrarot-Absorptionsfrequenzen monophosphinsubstituierter Perfluororganokobalt- und -mangancarbonyle⁴⁾

Verbindung	$\nu_{-C\equiv OI}$ [cm ⁻¹]	$\nu_{>C=\overline{O}}$ [cm ⁻¹]	Zustand
CF ₃ COCo(CO) ₃ P(OC ₆ H ₅) ₃	2083 w *) 2021 ss 2003 ss	1681 s	in CCl ₄
CF ₃ Co(CO) ₃ P(OC ₆ H ₅) ₃	2087 w 2045 ww 2015 ss (unsym.) 1980 ww ($\nu_{-^{13}C\equiv OI}$)		in CCl ₄
C ₂ F ₅ COCo(CO) ₃ P(OC ₆ H ₅) ₃	2082 w 2021 ss 2003 ss 1967 ww ($\nu_{-^{13}C\equiv OI}$)	1686 s	in CCl ₄
C ₂ F ₅ Co(CO) ₃ P(OC ₆ H ₅) ₃	2087 w 2021 ss 2012 ss 1980 ww ($\nu_{-^{13}C\equiv OI}$)		in CCl ₄
C ₃ F ₇ COCo(CO) ₃ P(OC ₆ H ₅) ₃	2082 w 2021 ss 2004 ss	1692 m	fest in Nujol
C ₃ F ₇ Co(CO) ₃ P(OC ₆ H ₅) ₃	2086 w 2047 ww 2014 ss (unsym.) 1981 ww ($\nu_{-^{13}C\equiv OI}$)		in CCl ₄
C ₃ F ₇ COCo(CO) ₃ P(C ₆ H ₅) ₃	2067 w 2005 ss 1989 ss	1682 m	in CCl ₄
C ₃ F ₇ Co(CO) ₃ P(C ₆ H ₅) ₃	2068 w 1998 ss(sh) 1990 ss		fest in KBr
CF ₃ COMn(CO) ₄ P(OC ₆ H ₅) ₃	2100 m--s 2045 s 2007 ss 1977 s(sh)	1649 s	in CCl ₄
C ₂ F ₅ COMn(CO) ₄ P(OC ₆ H ₅) ₃	2101 m 2045 s 2007 ss 1979 s(sh)	1650 s	in CCl ₄
C ₂ F ₅ Mn(CO) ₄ P(OC ₆ H ₅) ₃	2103 s 2029 ss(sh) 2016 ss 1988 s		in CCl ₄
CF ₃ COMn(CO) ₄ P(C ₆ H ₅) ₃	2093 s 2021 ss 1999 ss 1981 ss	1635 m	in CCl ₄
C ₂ F ₅ COMn(CO) ₄ P(C ₆ H ₅) ₃	2089 s 2017 ss 1978 ss 1970 ss 1944 ww ($\nu_{-^{13}C\equiv OI}$)	1632 m--s	fest in KBr

⁴⁾ Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer Spektralphotometer, Modell 21, mit LiF- bzw. NaCl-Optik aufgenommen. — Herrn Privatdozenten Dr. W. Beck danken wir für wertvolle Diskussionen bei der Auswertung der IR-Spektren.

Tab. 1 (Fortsetzung)

Verbindung	$\nu_{\text{C}\equiv\text{O}}$ [cm ⁻¹]	$\nu_{\text{C}=\text{O}}$ [cm ⁻¹]	Zustand
$\text{C}_2\text{F}_5\text{Mn}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	2089 m—s 2038 s 1983 ss 1972 ss 1962 ww ($\nu_{-13}\text{C}\equiv\text{O}$)		fest in KBr
$\text{C}_3\text{F}_7\text{COMn}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	2082 s 2012 ss 1990 ss 1974 s—ss	1643 1634 } m	in CCl_4
$\text{C}_3\text{F}_7\text{Mn}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	2088 m—s 2013 s 1990 ss 1970 m—s		in CCl_4
$\text{CF}_3\text{COMn}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$	2095 m 2000 s 1982 s 1961 ss	1695 m	fest in KBr
$\text{C}_2\text{F}_5\text{COMn}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$	2079 m—s 2002 ss(sh) 1990 ss 1976 ss	1636 m	in CCl_4
$\text{C}_2\text{F}_5\text{Mn}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$	2082 m—s 1996 ss 1980 s 1963 s		in CCl_4

*¹) Intensitäten: ss = sehr stark; s = stark; m = mittel; w = schwach; ww = sehr schwach; sh = Schulter.

Tab. 2. IR-Absorptionsfrequenzen von perfluorierten Organokobaltnitrosylen

Verbindung	$\nu_{\text{N}-\text{O}}$ [cm ⁻¹]	Zustand
$\text{CF}_3\text{Co}(\text{NO})_2\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$	1860 s 1799 ss 1848 s 1789 ss	fest in KBr in CCl_4
$\text{C}_2\text{F}_5\text{Co}(\text{NO})_2\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$	1859 s 1798 ss 1850 m—s 1792 ss	fest in KBr in CCl_4
$\text{C}_3\text{F}_7\text{Co}(\text{NO})_2\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$	1850 s 1792 ss	in CCl_4

Die CO- und NO-Frequenzen der substituierten Organokobalt- und -mangancarbonyle sind in Abhängigkeit vom Liganden PR_3 in der Reihe $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3 \rightarrow \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \rightarrow \text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$ zunehmend nach kürzeren Wellen verschoben. Dieser Effekt wurde schon an zahlreichen substituierten Metallcarbonylen und -nitrosylen beobachtet und ist auf die unterschiedliche Tendenz der Phosphine zur Ausbildung von Me—P-Elektronen-Rückgabebindungen zurückzuführen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Direktion der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen/Rh., danken wir verbindlichst für die Unterstützung unserer Arbeiten.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Sämtliche Umsetzungen werden unter Ausschluß von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit durchgeführt.

1. Darstellung monophosphinsubstituierter Perfluororganocarbonyle von Kobalt und Mangan

a) *Perfluoracylverbindungen*: Man versetzt die Tetrahydrofuran-Lösungen der monophosphinsubstituierten *Alkalicarbonylmetallate*(-I) mit einem geringen Überschuß an *Perfluorcarbonsäureanhydrid*, zieht das Filtrat i. Wasserstrahlvak. ab und kristallisiert die quantitativ anfallenden Rohprodukte aus den in Tab. 3 angegebenen Lösungsmitteln um. Nähere Angaben über Mengenverhältnisse und Eigenschaften sind aus den Tabellen 3 und 4 ersichtlich.

b) *Perfluoralkylverbindungen*: Man löst die entsprechenden *Perfluoracylderivate* in indifferenten Mitteln, erwärmt bis zur beginnenden CO-Entwicklung (Decarbonylierung) und entfernt nach Beendigung der Reaktion — im allgemeinen 1–2 Stdn. — das Lösungsmittel i. Vak. Die in nahezu quantitativer Ausb. erhaltenen Substanzen werden durch gegebenenfalls mehrmaliges Umkristallisieren gereinigt (s. Tab. 3).

Tab. 3. Reaktionsbedingungen zur Darstellung der Verbindungen

a) Monophosphinsubstituierte *Acy*/kobalt- und -mangancarbonyle

Verbindung *)	Ausgangssubstanz Carbonylmetallat *) (mMol)	Reaktionspartner (mMol)	Kristalle aus
$\text{CF}_3\text{COCo}(\text{CO})_3\text{P}(\text{OR})_3$	$\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{OR})_3]$ (4.5)	$(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$ (6.0)	Petroläther
$\text{C}_2\text{F}_5\text{COCo}(\text{CO})_3\text{P}(\text{OR})_3$	$\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{OR})_3]$ (2.0)	$(\text{C}_2\text{F}_5\text{CO})_2\text{O}$ (2.6)	Petroläther
$\text{C}_3\text{F}_7\text{COCo}(\text{CO})_3\text{P}(\text{OR})_3$	$\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{OR})_3]$ (5.5)	$(\text{C}_3\text{F}_7\text{CO})_2\text{O}$ (5.5)	Petroläther
$\text{C}_3\text{F}_7\text{COCo}(\text{CO})_3\text{PR}_3$	$\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PR}_3]$ (2.0)	$(\text{C}_3\text{F}_7\text{CO})_2\text{O}$ (2.0)	Petroläther/ Äther
$\text{CF}_3\text{COMn}(\text{CO})_4\text{P}(\text{OR})_3$	$\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{P}(\text{OR})_3]$ (3.4)	$(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$ (4.0)	Äthanol/ H_2O
$\text{C}_2\text{F}_5\text{COMn}(\text{CO})_4\text{P}(\text{OR})_3$	$\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{P}(\text{OR})_3]$ (3.4)	$(\text{C}_2\text{F}_5\text{CO})_2\text{O}$ (4.0)	Äthanol/ H_2O
$\text{CF}_3\text{COMn}(\text{CO})_4\text{PR}_3$	$\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PR}_3]$ (1.8)	$(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$ (2.5)	Petroläther
$\text{C}_2\text{F}_5\text{COMn}(\text{CO})_4\text{PR}_3$	$\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PR}_3]$ (2.0)	$(\text{C}_2\text{F}_5\text{CO})_2\text{O}$ (2.5)	Petroläther
$\text{C}_3\text{F}_7\text{COMn}(\text{CO})_4\text{PR}_3$	$\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PR}_3]$ (2.9)	$(\text{C}_3\text{F}_7\text{CO})_2\text{O}$ (3.0)	Petroläther
$\text{CF}_3\text{COMn}(\text{CO})_4\text{PR}'_3$	$\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PR}'_3]$ (1.4)	$(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$ (2.0)	Pentan
$\text{C}_2\text{F}_5\text{COMn}(\text{CO})_4\text{PR}'_3$	$\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PR}'_3]$ (3.2)	$(\text{C}_2\text{F}_5\text{CO})_2\text{O}$ (4.0)	Äthanol/ H_2O

*) $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$; $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_{11}$.

Tab. 3 (Fortsetzung)

b) Monophosphinsubstituierte Alkylkobalt- und -mangancarbonyle

Verbindung *)	Ausgangssubstanz Acylverbindung *) (mMol)	Lösungsmittel (ccm)	Decarb.- Temp.	Kristalle aus
$\text{CF}_3\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{OR})_3$	$\text{CF}_3\text{COCO}(\text{CO})_3\text{P}(\text{OR})_3$ (2.7)	<i>p</i> -Xylol (50)	65°	Äther/ Petroläther
$\text{C}_2\text{F}_5\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{OR})_3$	$\text{C}_2\text{F}_5\text{COCO}(\text{CO})_3\text{P}(\text{OR})_3$ (1.7)	Benzol (20)	50°	Petroläther/ Äther
$\text{C}_3\text{F}_7\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{OR})_3$	$\text{C}_3\text{F}_7\text{COCO}(\text{CO})_3\text{P}(\text{OR})_3$ (2.3)	Benzol (30)	42°	Petroläther
$\text{C}_3\text{F}_7\text{Co}(\text{CO})_3\text{PR}_3$	$\text{C}_3\text{F}_7\text{COCO}(\text{CO})_3\text{PR}_3$ (2.0)	Benzol (20)	54°	Petroläther
$\text{C}_2\text{F}_5\text{Mn}(\text{CO})_4\text{P}(\text{OR})_3$	$\text{C}_2\text{F}_5\text{COMn}(\text{CO})_4\text{P}(\text{OR})_3$ (1.2)	Petroläther (20)	90°	(Öl)
$\text{C}_2\text{F}_5\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PR}_3$	$\text{C}_2\text{F}_5\text{COMn}(\text{CO})_4\text{PR}_3$ (1.4)	<i>p</i> -Xylol (60)	110°	Petroläther
$\text{C}_3\text{F}_7\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PR}_3$	$\text{C}_3\text{F}_7\text{COMn}(\text{CO})_4\text{PR}_3$ (1.3)	Petroläther (40)	85°	Petroläther
$\text{C}_2\text{F}_5\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PR}'_3$	$\text{C}_2\text{F}_5\text{COMn}(\text{CO})_4\text{PR}'_3$ (0.9)	Petroläther (30)	110°	Petroläther

*) $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$; $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_{11}$.Tab. 4. Monophosphinsubstituierte Organokobalt- und -mangancarbonyle
(Eigenschaften, Analysen)

Verbindung (Mol.-Gew.)	Zers.-P.	Farbe	Me (Co, Mn)	C	H
$\text{CF}_3\text{COCO}(\text{CO})_3\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$ (550.3)	*)	bläugelb	Ber. 10.71 Gef. 10.59	50.20 50.16	2.77 2.88
$\text{CF}_3\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$ (522.3)	150°	gelbstichig	Ber. 11.29 Gef. 11.13	50.59 50.82	2.89 3.08
$\text{C}_2\text{F}_5\text{COCO}(\text{CO})_3\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$ (600.3)	*)	hellgelb	Ber. 9.82 Gef. 9.86	48.01 48.09	2.52 2.41
$\text{C}_2\text{F}_5\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$ (572.3)	170°	gelb	Ber. 10.30 Gef. 10.21	48.27 48.33	2.64 2.49
$\text{C}_3\text{F}_7\text{COCO}(\text{CO})_3\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$ (650.3)	*)	gelb	Ber. 9.06 Gef. 8.94	46.18 46.30	2.33 2.31
$\text{C}_3\text{F}_7\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$ (622.3)	190°	gelbstichig	Ber. 9.47 Gef. 9.41	46.32 46.48	2.43 2.40
$\text{C}_3\text{F}_7\text{COCO}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ (602.3)	*)	goldgelb	Ber. 9.79 Gef. 9.62	49.86 50.06	2.51 2.53
$\text{C}_3\text{F}_7\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ (574.3)	210°	gelb	Ber. 10.26 Gef. 10.14	50.19 50.43	2.63 2.71
$\text{CF}_3\text{COMn}(\text{CO})_4\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$ (574.3)	109°	farblos	Ber. 9.56 Gef. 9.38	50.20 50.43	2.61 2.64
$\text{C}_2\text{F}_5\text{COMn}(\text{CO})_4\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$ (624.3)	*)	farblos	Ber. 8.81 Gef. 8.63	48.10 48.51	2.40 2.65
$\text{C}_2\text{F}_5\text{Mn}(\text{CO})_4\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$ (596.3)	—	hellgelbes Öl	IR-spektroskopisch identifiziert		

Tab. 4 (Fortsetzung)

Verbindung (Mol.-Gew.)	Zers.-P.	Farbe	Me (Mn)	C	H
$\text{CF}_3\text{COMn}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ (526.3)	91°	tiefgelb	Ber. 10.42 Gef. 10.21	54.88 54.68	2.88 3.07
$\text{C}_2\text{F}_5\text{COMn}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ (576.3)	*)	gelb	Ber. 9.54 Gef. 9.40	52.09 52.59	2.61 2.57
$\text{C}_2\text{F}_5\text{Mn}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ (548.3)	148°	gelbstichig	Ber. 10.03 Gef. 9.92	52.34 52.05	2.76 2.97
$\text{C}_3\text{F}_7\text{COMn}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ (626.3)	*)	hellgelb	Ber. 8.78 Gef. 8.63	49.98 50.26	2.39 2.64
$\text{C}_3\text{F}_7\text{Mn}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ (598.3)	158°	gelb	Ber. 9.22 Gef. 9.14	50.25 50.59	2.51 2.38
$\text{CF}_3\text{COMn}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$ (544.4)	98°	zitronengelb	Ber. 10.09 Gef. 9.90	52.95 53.21	6.11 6.30
$\text{C}_2\text{F}_5\text{COMn}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$ (594.4)	*)	hellgelb	Ber. 9.24 Gef. 9.07	50.60 50.51	5.56 5.98
$\text{C}_2\text{F}_5\text{Mn}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$ (566.4)	158°	hellgelb	Ber. 9.68 Gef. 9.62	50.80 51.03	5.00 4.87

*) Die Acylverbindungen decarboxylieren beim Erhitzen zu den entsprechenden Alkylderivaten.

2. Darstellung perfluorierter Alkylkobaltnitrosyl

a) *Trifluormethyl-triphenylphosphit-kobaltdinitrosyl*: In die Benzol-Lösung von 1.10 g (2.1 mmol) $\text{CF}_3\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$ wird bei 50° etwa 2 Stdn. getrocknetes *NO* eingeleitet. Die zunächst blaßgelbe Lösung färbt sich intensiv rotbraun. Nach dem Abziehen des Benzols i. Vak. erhält man aus Petroläther zentimeterlange, rotbraune Nadeln vom Schmp. 58°. Die praktisch quantitativ anfallende Verbindung löst sich sehr gut in organischen Mitteln; sie ist nur wenig luftempfindlich und zersetzt sich erst oberhalb von 155°.

$\text{CF}_3\text{Co}(\text{NO})_2\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$ (498.3) Ber. Co 11.83 C 45.80 H 3.03 N 5.62
Gef. Co 11.83 C 45.48 H 3.00 N 5.20

b) *Pentafluoräthyl-triphenylphosphit-kobaltdinitrosyl*: In eine Lösung von 572 mg (1.00 mmol) $\text{C}_2\text{F}_5\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$ wird bei 70° etwa 3 Stdn. *NO* eingeleitet. Die Nitrosylverbindung wird wie oben isoliert; man erhält in quantitativer Ausb. rotbraune Nadeln vom Schmp. 59°, die sich bei ca. 160° zersetzen.

$\text{C}_2\text{F}_5\text{Co}(\text{NO})_2\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$ (548.3) Ber. Co 10.75 C 43.81 H 2.76 N 5.11
Gef. Co 10.65 C 44.18 H 2.81 N 4.83

c) *Heptafluorpropyl - triphenylphosphit - kobaltdinitrosyl*: In 100 ccm Benzol werden 1.4 g (ca. 2.25 mmol) $\text{C}_3\text{F}_7\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$ aufgenommen. In die auf 70° erwärmte Lösung leitet man 3 Stdn. einen kräftigen *NO*-Strom. Das beim Abziehen des Benzols i. Vak. erhaltene dunkle Öl kristallisiert bei 0°. Die beim Umkristallisieren aus Petroläther fast quantitativ anfallenden Kristalle schmelzen bei 54°, sind in fester Form luftbeständig und thermisch sehr stabil (Zers. 165°).

$\text{C}_3\text{F}_7\text{Co}(\text{NO})_2\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$ (598.3) Ber. Co 9.85 C 42.16 H 2.53 N 4.68
Gef. Co 9.73 C 41.96 H 2.57 N 4.65

[241/65]