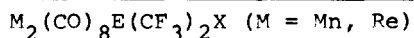


Received : March 20, 1976

PERFLUORMETHYL-ELEMENT-LIGANDEN XIII [1]:
EIN NEUER WEG ZU ZWEIKERNKOMPLEXEN DES TYP



J. GROBE und W. MOHR

Eduard Zintl-Institut der Technischen Hochschule Darmstadt,
D 6100 Darmstadt, Hochschulstraße 4 (W.-Germany)

SUMMARY

The reactions of $M(CO)_5X$ ($M = Mn, Re$; $X = Cl, Br, I$) with $E_2(CF_3)_4$ ($E = P, As$) between 50 and 90°C yield binuclear complexes of the type $M_2(CO)_8E(CF_3)_2X$ with two different bridging ligands, the formation of which is influenced by M ($Mn > Re$), E ($P > As$), and X ($I > Br > Cl$). The main by-product is the symmetrical system $M_2(CO)_8[E(CF_3)_2]_2$, which is however not formed by the partial replacement of X by $E(CF_3)_2$ since this reaction requires temperatures above 120°C. The observed products can be explained by a three-step reaction path starting with the cleavage of $E_2(CF_3)_4$ followed by the substitution of a cis -CO group in the $M(CO)_5X$ component by $M(CO)_5E(CF_3)_2$ and the ring closure.

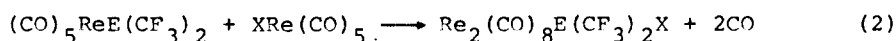
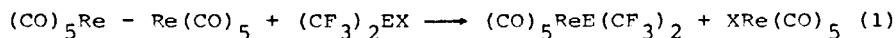
ZUSAMMENFASSUNG

Die Umsetzungen von $M(CO)_5X$ ($M = Mn, Re$; $X = Cl, Br, I$) mit $E_2(CF_3)_4$ ($E = P, As$) führen zwischen 50 und 90°C zu Zweikernkomplexen des Typs $M_2(CO)_8E(CF_3)_2X$ mit zwei verschiedenen Brückenliganden, deren Bildung von M ($Mn > Re$), E ($P > As$) und X ($I > Br > Cl$) beeinflusst wird. Hauptsächliches Nebenprodukt ist das symmetrische System $M_2(CO)_8[E(CF_3)_2]_2$, das jedoch nicht durch partiellen Ersatz von X durch $E(CF_3)_2$ entsteht, da diese Reaktion Temperaturen oberhalb 120°C erfordert. Die

beobachteten Produkte lassen sich durch einen dreistufigen Reaktionsweg deuten, der mit der Spaltung von $E_2(CF_3)_4$ beginnt, gefolgt von der Substitution einer cis-CO-Gruppe der $M(CO)_5X$ -Komponente durch $M(CO)_5E(CF_3)_2$ und dem Ringschluß.

EINLEITUNG

Bei den Umsetzungen von $Re_2(CO)_{10}$ mit $E_2(CF_3)_4$, $(CF_3)_2EJ$ ($E = P, As$) und $(CF_3)_2AsCl$ [1] haben sich für die Bildung der Zweikernkomplexe $Re_2(CO)_8E(CF_3)_2X$ Hinweise auf einen Reaktionsablauf nach den Gln. (1) und (2) ergeben. Um diesen Befund

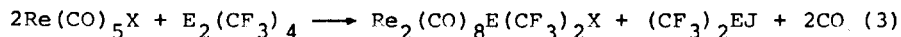


durch weitere Ergebnisse abzusichern und gleichzeitig günstigere Darstellungswege für Zweikernsysteme mit verschiedenen Brücken zu erschließen, wurden die Umsetzungen der Pentacarbonylhalogenide $M(CO)_5X$ ($M = Mn, Re$; $X = Cl, Br, J$) mit $E_2(CF_3)_4$ ($E = P, As$) näher untersucht. Dabei war von Interesse, in welcher Weise die Bildung von Zweikernkomplexen durch die Art von X , E und M beeinflußt wird.

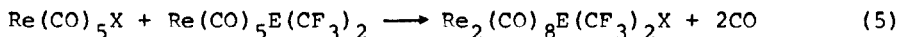
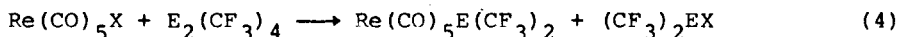
ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Umsetzung von $Re(CO)_5X$ ($X = J, Br, Cl$) mit $E_2(CF_3)_4$ ($E = P, As$)

Das Ergebnis dieser Reaktionen läßt sich mit gewissen Einschränkungen, die weiter unten diskutiert werden, durch die Brutto-Reaktionsgleichung (3) wiedergeben.



Die Bildung der Zweikernkomplexe mit verschiedenen Brückenliganden ist hier sinnvoll nur durch die Kombination der einkernigen Pentacarbonylderivate $Re(CO)_5X$ und $Re(CO)_5E(CF_3)_2$ nach den Gln. (4) und (5) zu deuten. Allerdings lassen sich die Komplexe $Re(CO)_5E(CF_3)_2$ nicht nachweisen.



Da nach früheren Untersuchungen bei den angewendeten Temperaturen (60 - 90°C) aus den einkernigen Komponenten auch die "symmetrischen" Verbindungen $\text{Re}_2(\text{CO})_8\text{X}_2$ [2] und $\text{Re}_2(\text{CO})_8[\text{E}(\text{CF}_3)_2]_2$ [3] entstehen können, überrascht die für bestimmte Kombinationen beobachtete ausschließliche Bildung der gemischten Derivate. Allerdings ist hier als Funktion von X eine deutliche Abstufung festzustellen. Für $\text{X} = \text{J}$ treten bei $\text{E} = \text{P}$ und As nur Komplexe mit verschiedenen Brücken auf. $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$ und $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ reagieren mit $\text{P}_2(\text{CF}_3)_4$ gleichfalls zu den Zweikernkomplexen $\text{Re}_2(\text{CO})_8\text{P}(\text{CF}_3)_2\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$). Bei der Umsetzung von $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ wird jedoch in geringer Menge eine höherkernige Carbonylverbindung gebildet, deren nähere Untersuchung noch aussteht.

Bei der Spaltung von $\text{As}_2(\text{CF}_3)_4$ mit den Halogeniden $\text{Re}(\text{CO})_5\text{X}$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}$) ist für $\text{X} = \text{Br}$ der "unsymmetrische" Zweikernkomplex $\text{Re}_2(\text{CO})_8\text{As}(\text{CF}_3)_2\text{Br}$ noch Hauptprodukt. Daneben tritt aber auch der "symmetrische" Komplex $\text{Re}_2(\text{CO})_8[\text{As}(\text{CF}_3)_2]_2$ auf, der bei der entsprechenden Umsetzung des $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ sogar den Hauptanteil am Produktgemisch ausmacht. Die Verbindung mit zwei verschiedenen Brücken $\text{As}(\text{CF}_3)_2$ und Cl wird nur in geringer Menge gebildet. Die Zweikernsysteme $\text{Re}_2(\text{CO})_8\text{X}_2$ sind, wenn überhaupt, nur in Spuren im Produktgemisch enthalten.

Einzelheiten über eingesetzte Mengen, Reaktionsbedingungen, Produkte und Ausbeuten sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Die Charakterisierung der Produkte erfolgte nach Abtrennung durch fraktionierte Sublimation durch spektroskopischen Vergleich (IR, KMR) mit authentischen Proben [1]. Neue Vertreter der Serie wurden analytisch und spektroskopisch charakterisiert.

Umsetzungen von $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{X}$ ($\text{X} = \text{J}, \text{Br}, \text{Cl}$) mit $\text{E}_2(\text{CF}_3)_4$ ($\text{E} = \text{P}, \text{As}$)

Wegen der besonderen Eignung der Spaltungsreaktionen von $\text{E}_2(\text{CF}_3)_4$ mit Rheniumpentacarbonylhalogeniden für die Synthese von Zweikernkomplexen des Typs $\text{Re}_2(\text{CO})_8\text{E}(\text{CF}_3)_2\text{X}$ lag es nahe, die entsprechenden Umsetzungen der homologen Manganverbindungen $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{X}$ zu überprüfen. Dabei interessierte vor allem die Frage, in welcher Weise die Art des Metallzentrums den Reaktionsverlauf bestimmt.

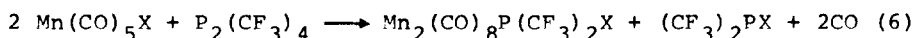
TABELLE 1

Umsetzungen von $E_2(CF_3)_4$ mit $M(CO)_5X$ ($M = Re, Mn; X = J, Br, Cl$) in Äther (15 ml)

$M(CO)_5X$	Menge a)		Temp./Zeit		CO-Menge b)		Produkte		Ausbeute [g]
	$[mmol]$	$E_2(CF_3)_4$	$[^{\circ}C]$	/ [h]	$[mmol]$		$M_2(CO)_8E(CF_3)_2X$		
Re J	1,5	E = P	90	/ 40	0,90		Re P	J	75
Re Br	1,0	P	70	/ 85	0,83		Re P	Br	70
Re Cl	1,0	P	70	/ 82	0,92		Re P	Cl	65
Re J	1,5	As	90	/ 108	0,80		Re As	J	70
Re Br	1,0	As	90	/ 88	0,76		Re As	Br	45
							Re As	As $(CF_3)_2$	Spuren
Re Cl	1,0	As	90	/ 62	0,82		Re As	Cl	10
							Re As	As $(CF_3)_2$	35
Mn J	1,0	P	60	/ 104	0,81		Mn P	J	73
Mn Br	1,5	P	60	/ 40	0,86		Mn P	Br	82
Mn Cl	1,0	P	70	/ 40	0,98		Mn P	Cl	89
Mn J	1,5	As	50	/ 110	0,95		Mn As	J	90
Mn Br	1,5	As	60	/ 108	0,80		Mn As	Br	75
							Mn As	As $(CF_3)_2$	Spuren
Mn Cl	1,0	As	70	/ 60	0,96		Mn As	Cl	50
							Mn As	As $(CF_3)_2$	11
							Mn $(CO)_5As(CF_3)_2$		12

a) Umsetzung im Molverhältnis 1:1; b) CO-Menge je $mmol M(CO)_5X$

Die Umsetzung von $P_2(CF_3)_4$ mit den $Mn(CO)_5X$ -Verbindungen ($X = J, Br, Cl$) läßt sich durch Gl. (6) beschreiben:



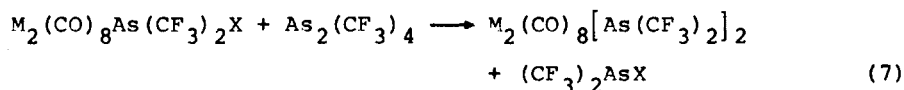
Obwohl auch hier der Nachweis der einkernigen Zwischenstufe $Mn(CO)_5^P(CF_3)_2$ nicht gelingt, ist der Reaktionsablauf analog den Gln. (4) und (5) zu formulieren. Zweikernkomplexe mit "symmetrischen" Brückensystemen und höherkernige Derivate treten im Produktgemisch nicht auf.

Die Reaktionen von $As_2(CF_3)_4$ mit $Mn(CO)_5X$ ($X = J, Br, Cl$) zeigen wie bei den Rheniumverbindungen eine Abstufung als Funktion von X . Während $Mn(CO)_5J$ mit $As_2(CF_3)_4$ glatt unter Bildung des Zweikernkomplexes $Mn_2(CO)_8As(CF_3)_2J$ reagiert, wird für $X = Br$ und Cl in zunehmendem Anteil auch die Verbindung mit zwei $(CF_3)_2As$ -Brücken gebildet. Allerdings bleibt bei den Manganverbindungen der Anteil des "symmetrischen" Mn_2As_2 -Systems beträchtlich kleiner als der der Mn_2AsX -Komponente. Bei der Umsetzung von $Mn(CO)_5Cl$ mit $As_2(CF_3)_4$ läßt sich erstmalig auch der als Zwischenstufe postulierte Pentacarbonylkomplex $Mn(CO)_5As(CF_3)_2$ [$\nu(CO) : 2126 w, 2070 w, 2039 ss, 2023 s; \delta_F = 40,2 ppm$] [3] nachweisen und isolieren.

Tab. 1 enthält Einzelheiten über eingesetzte Mengen, Bedingungen und Produkte der hier beschriebenen Reaktionen.

Umsetzungen von $Re_2(CO)_8As(CF_3)_2Br$ und $Re_2(CO)_8^P(CF_3)_2X$ ($X = Cl, J$) mit $As_2(CF_3)_4$

Für die Bildung der "symmetrischen" Zweikernkomplexe $M_2(CO)_8[As(CF_3)_2]_2$ ($M = Re, Mn$) ist prinzipiell eine Folge-reaktion der $M_2(CO)_8As(CF_3)_2X$ -Verbindungen mit $As_2(CF_3)_4$ nach Gl. (7) nicht auszuschließen. Deshalb wurde diese Möglichkeit für einige Fälle in getrennten Experimenten überprüft, die gleichzeitig Auskunft darüber geben sollten, ob und unter welchen Bedingungen Halogenbrücken gegen andere Liganden ausgetauscht werden können.



Die Überprüfung ergibt, daß die Umsetzung von $\text{Re}_2(\text{CO})_8$ $\text{As}(\text{CF}_3)_2\text{Br}$ und $\text{Re}_2(\text{CO})_8\text{P}(\text{CF}_3)_2\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{J}$) mit $\text{As}_2(\text{CF}_3)_4$ entsprechend Gl. (7) erst bei wesentlich höheren Temperaturen als die oben beschriebene Bildung der Zweikernkomplexe abläuft und daher als Erklärung für das Auftreten der "symmetrischen" Systeme ausscheidet. Die Untersuchungen zeigen darüber hinaus, daß die Substitution der Halogenbrücke beim Übergang von $\text{X} = \text{J}$ zu $\text{X} = \text{Cl}$ zunehmend leichter erfolgt. Dieser Befund steht im Einklang mit der abnehmenden Bildungstendenz von M_2EX -Brückensystemen in der Reihe $\text{J} > \text{Br} > \text{Cl}$ (Einzelheiten s. Tab. 2).

Spektroskopische Untersuchungen

Durch die Umsetzungen (3) bzw. (6) und die Austauschreaktion (7) wurden neben schon bekannten Zweikernsystemen folgende Komplexe erstmalig dargestellt: $\text{Re}_2(\text{CO})_8\text{P}(\text{CF}_3)_2\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$), $\text{Re}_2(\text{CO})_8\text{As}(\text{CF}_3)_2\text{X}$ [$\text{X} = \text{Br}, \text{P}(\text{CF}_3)_2$] und $\text{Mn}_2(\text{CO})_8\text{As}(\text{CF}_3)_2\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$). Die ^{19}F -Kernresonanzdaten und die CO-Valenzfrequenzen dieser Verbindungen sind in Tab. 3 wiedergegeben. Sie fügen sich in die Systematik der anderen $\text{M}_2(\text{CO})_8\text{XY}$ -Verbindungen [1,4,5] zwanglos ein.

Diskussion der Ergebnisse

Betrachtet man die experimentellen Ergebnisse im Zusammenhang, so zeichnen sich folgende Gesetzmäßigkeiten ab:

1. Bei den Reaktionen von $\text{E}_2(\text{CF}_3)_4$ ($\text{E} = \text{P}, \text{As}$) mit $\text{M}(\text{CO})_5\text{X}$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$) gilt für die Bildung der gemischten Zweikernkomplexe $\text{M}_2(\text{CO})_8\text{E}(\text{CF}_3)_2\text{X}$ in Abhängigkeit von den Variablen:
 $\text{Mn} > \text{Re}; \text{P} > \text{As}; \text{J} > \text{Br} > \text{Cl}$.
 Da die Umsetzungen unter relativ milden Bedingungen ablaufen, verdienen sie gegenüber den Reaktionen der Carbonyle $\text{M}_2(\text{CO})_{10}$ mit $(\text{CF}_3)_2\text{EX}$ generell den Vorzug.
2. Die beobachteten "symmetrischen" Komplexe $\text{M}_2(\text{CO})_8[\text{As}(\text{CF}_3)_2]_2$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$) bilden sich aus den Pentacarbonylzwischenstufen $\text{M}(\text{CO})_5\text{As}(\text{CF}_3)_2$ und nicht durch Austausch der X-Brücken in den Systemen

TABELLE 2

Umsetzungen von $\text{Re}_2(\text{CO})_8\text{As}(\text{CF}_3)_2\text{Br}$ und $\text{Re}_2(\text{CO})_8\text{P}(\text{CF}_3)_2\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{J}$) mit $\text{As}_2(\text{CF}_3)_4$:
Eingesetzte Mengen, Bedingungen, Produkte und Ausbeuten. Lösungsmittel: 5 ml Äther

Komplex	Menge [mmol]	Menge $\text{As}_2(\text{CF}_3)_4$ mmol	Temp./Zeit [°C] / [h]	Produkte	Ausbeute ^{a)} [%]
$\text{Re}_2(\text{CO})_8\text{As}(\text{CF}_3)_2\text{Br}$	0,085	0,5	100 / 18	$\text{Re}_2(\text{CO})_8[\text{As}(\text{CF}_3)_2]_2$	58
			125 / 20	$(\text{CF}_3)_2\text{AsBr}$	
			160 / 20		
$\text{Re}_2(\text{CO})_8\text{P}(\text{CF}_3)_2\text{Cl}$	0,25	1,0	120 / 18	$\text{Re}_2(\text{CO})_8\text{P}(\text{CF}_3)_2\text{As}(\text{CF}_3)_2$	48
			150 / 16	$(\text{CF}_3)_2\text{AsCl}$	
$\text{Re}_2(\text{CO})_8\text{P}(\text{CF}_3)_2\text{J}$	0,25	0,5	130 / 20	$\text{Re}_2(\text{CO})_8\text{P}(\text{CF}_3)_2\text{As}(\text{CF}_3)_2$	12
			170 / 4	$(\text{CF}_3)_2\text{AsJ}$	
			210 / 2		

a) Ausbeute, bezogen auf den jeweiligen Ausgangskomplex

TABELLE 3

 ^{19}F -Kernresonanz- und IR-Daten der Komplexe $\text{M}_2(\text{CO})_8\text{XY}$ (M = Re, Mn)

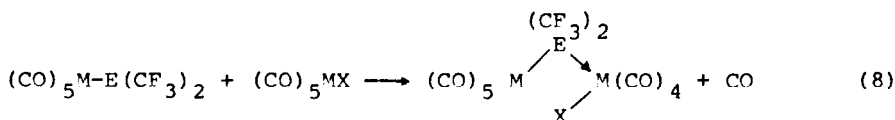
M	X	Y	a) ϕ_{F} [ppm]	J (PF) [Hz]	CO-Valenzbanden				b) [cm^{-1}]			
					A	B	C	D				
Re	$\text{P}(\text{CF}_3)_2$	Cl	52,6	65,0	2115 m	2037 ss	2027 s	1987 ss				
	$\text{P}(\text{CF}_3)_2$	Br	53,0	63,2	2113 m	2037 ss	2027 s	1988 ss				
	$\text{As}(\text{CF}_3)_2$	Br	48,5	-	2111 m	2034 ss	2023 s	1986 ss				
	$\text{As}(\text{CF}_3)_2$	$\text{P}(\text{CF}_3)_2$	48,7(As)	64,3(^2J)	2110 s	2037 ss	2037 s	2010 ss				
Mn	-----		54,0(P)	1,5(^4J)	-----							
	$\text{As}(\text{CF}_3)_2$	Cl	45,6	-	2097 m	2038 ss	2030 s	1995 ss				
	$\text{As}(\text{CF}_3)_2$	Br	46,1	-	2092 m	2035 ss	2027 s	1994 ss				

a) ϕ_{F} -Werte, bezogen auf CCl_3F als inneren Standard

b) Die Banden A und B sind den CO-Liganden in trans-Stellung zueinander, die Banden C und D den CO-Gruppen in der Haubebene des Moleküls (trans zu den Brücken) zuzuordnen.

$M_2(CO)_8As(CF_3)_2X$. Dieser Austausch findet erst bei Temperaturen oberhalb 120° in nennenswertem Umfang statt.

Diese Ergebnisse lassen sich deuten, wenn man im ersten Reaktionsschritt gemäß Gl. (4) die Bildung der Pentacarbonylverbindungen $M(CO)_5E(CF_3)_2$ annimmt. Die Weiterreaktion zu den Zweikernkomplexen wird dann durch die Bildungstendenz der Vierringbrückensysteme in Kombination mit statistischen Gegebenheiten bestimmt. Da die bei Reaktionsbeginn statistisch besonders günstige Kombination von zwei $M(CO)_5X$ -Einheiten praktisch keine Rolle spielt, wird die Reaktion der Pentacarbonylderivate vorwiegend im Angriff des $(CF_3)_2E$ -Liganden auf ein Nachbarmolekül bestehen [Gl. (8)]:



Aus früheren Untersuchungen [3] ist bekannt, daß dieser Angriff für $(CF_3)_2P$ wesentlich leichter (schon unterhalb $20^\circ C$) als für $(CF_3)_2As$ erfolgt. Damit ist zu Beginn der Umsetzung (hohe Konzentration an $M(CO)_5X$) die Bildung der $M_2(CO)_8E(CF_3)_2X$ -Komplexe aus statistischen Gründen gegenüber der Bildung der symmetrischen Brückensysteme $M_2(CO)_8[E(CF_3)_2]_2$ eindeutig bevorzugt. Erst mit zunehmendem Verbrauch der $M(CO)_5X$ -Komponente ist die Konkurrenzreaktion zu M_2E_2 -Verbindungen zu erwarten. Dies umso mehr, je wahrscheinlicher die Begegnung zweier $M(CO)_5E(CF_3)_2$ -Moleküle, d. h. je länger ihre Lebensdauer ist. Hier werden nun die Einflüsse der Variablen M, E und X wirksam, die die Bildungstendenz der M_2EX -Brückensysteme betreffen. Dabei ist die Abhängigkeit von X auf der Basis des Konzepts der harten und weichen Säuren und Basen gut zu verstehen. Danach sollte die Bildungstendenz in der Reihe $M_2EJ > M_2EBr > M_2ECl$ abnehmen, weil die Kombination der weichen Säure $M(CO)_n$ mit zunehmender Härte des Partners X ungünstiger wird. Der Einfluß der Metallzentren Re bzw. Mn auf den Reaktionsverlauf wird außer durch diese Überlegung [$Re(CO)_n$ ist eine weichere Säure als $Mn(CO)_n$] sicher auch durch die Größe der Atome bestimmt, die für das größere Rhenium die Ausbildung

des Vierringsystems mit den kleineren Halogenen Br und Cl ungünstiger erscheinen läßt als für das Mangan.

Überträgt man diese Argumentation auf die Bildung der Zweikernkomplexe $M_2(CO)_8E(CF_3)_2X$ aus $M_2(CO)_{10}$ und $(CF_3)_2EX$ [1,5], so werden auch die Ergebnisse dieser Reaktionen von Pentacarbonylzwischenstufen aus verständlich. Bei dem Angriff des $(CF_3)_2EX$ auf die Metall-Metall-Bindung nach Gl. (1) entstehen $M(CO)_5E(CF_3)_2$ und $M(CO)_5X$ im Reaktionsknäuel in unmittelbarer Nachbarschaft. Die bevorzugte Folgereaktion ist daher die Substitution eines der cis-ständigen CO-Liganden im $M(CO)_5X$ durch die stärkere Base $M(CO)_5E(CF_3)_2$ nach Gl. (8). Die Bildung der Zweikernsysteme M_2E_2 und M_2X_2 setzt die Diffusion der Zwischenstufen bis zu einem analogen Partner voraus und ist bei genügend großer Lebensdauer der Einkernkomplexe für $M(CO)_5E(CF_3)_2$ günstiger als für $M(CO)_5X$.

EXPERIMENTELLES

Allgemeine Untersuchungsmethoden; Darstellung der Ausgangsverbindungen

Alle Reaktionen wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit mit Hilfe einer Standard-Vakuumapparatur durchgeführt. Die Identifizierung der Verbindungen erfolgte in der Regel durch Vergleich der IR- und KMR-Spektren mit denen authentischer Proben [1,5]. Zur Aufnahme der KMR-Spektren (1H , ^{19}F) diente ein Varian T 60-Spektrometer (Lösungsmittel: $CHCl_3$; CCl_3F und $Si(CH_3)_4$ als innerer Standard). Die Infrarotspektren wurden mit einem Gitterspektrometer Modell 337 der Firma Perkin-Elmer in KBr-Flüssigkeitszellen mit 0,103 mm Schichtdicke an Cyclohexanlösungen vermessen.

Die Verbindungen $E_2(CF_3)_4$ ($E = P, As$) [7, 8] $Re(CO)_5X$ ($X = Cl, Br, J$) [9, 10], $Mn(CO)_5X$ ($X = Cl, Br, J$) [10, 11] wurden nach Literaturvorschriften dargestellt.

Umsetzung von $E_2(CF_3)_4$ ($E = P, As$) mit $M(CO)_5X$ ($X = Cl, Br, J$)

Als Reaktionsgefäß für diese Umsetzungen dient eine mit mehreren Zerschlagventilen versehene Duran-Ampulle. Diese wird

unter Vakuum (10^{-3} Torr) ausgeheizt und mit trockenem Stickstoff gefüllt, dann zunächst mit dem festen Reaktionspartner $M(CO)_5X$ beschickt und erneut evakuiert. Unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff kondensiert man die äquivalente Menge (in einigen Fällen einen Überschuß) des $E_2(CF_3)_4$ -Partners und 15 ml absoluten Äther als Lösungsmittel ein. Die Ampulle wird unter Vakuum abgeschmolzen und im Trockenschrank auf die gewünschten Temperaturen gebracht. Die Reaktion wird durch Kontrolle der freigesetzten CO-Menge verfolgt. Dazu wird das Reaktionsgefäß über eines der Zerschlagventile mit einer Töpler-Pumpe verbunden und das CO quantitativ bestimmt. Je nach dem Grad der Umsetzung wird die Temperatur erhöht und die weitere Reaktionszeit festgelegt. Nach Beendigung der Reaktion wird erneut die CO-Menge ermittelt; die bei Raumtemperatur flüchtigen Komponenten werden zusammen mit dem Lösungsmittel abkondensiert und durch Aufnahme des ^{19}F -Kernresonanzspektrums überprüft. Neben nicht umgesetztem $E_2(CF_3)_4$ wird in allen Fällen das erwartete $(CF_3)_2EX$ nachgewiesen. Der feste Rückstand wird zunächst durch Aufnahme eines IR-Spektrums im CO-Valenzbereich qualitativ auf die vorliegenden Komponenten untersucht. In der Regel liegt neben dem Zweikernkomplex $M_2(CO)_8E(CF_3)_2X$ die Ausgangsverbindung $M(CO)_5X$ vor, in einigen Fällen (für $E = As$, $X = Br$ und Cl) außerdem die symmetrische Zweikernverbindung $M_2(CO)_8[As(CF_3)_2]_2$. Die Auftrennung des festen Produktgemisches in die Einzelkomponenten erfolgt durch fraktionierte Sublimation im Temperaturgefälle. - Einzelheiten über eingesetzte Mengen, Bedingungen, CO-Menge und Produkte sind Tab. 1 zu entnehmen.

Umsetzung von $Re_2(CO)_8As(CF_3)_2Br$ und $Re_2(CO)_8P(CF_3)_2X$
($X = Cl, J$) mit $As_2(CF_3)_4$

Eine dickwandige Glasampulle mit etwa 35 cm^3 Volumen wird an der Vakuumapparatur gut ausgeheizt, mit trockenem Stickstoff gefüllt und mit der festen Komponente beschickt. Das Gefäß wird nach Anbringen einer Verengung erneut evakuiert. Dann werden nacheinander $As_2(CF_3)_4$ im Überschuß und etwa 5 ml absoluter Äther einkondensiert und das Gefäß abgeschmolzen.

Um den Ablauf der Reaktion zu verfolgen, wird die Ampulle geöffnet, die bei Raumtemperatur flüchtigen Anteile im Vakuum

abkondensiert und der feste Rückstand durch Aufnahme eines Infrarot-Spektrums überprüft. Je nach Ergebnis dieser Kontrolle wird die Reaktion abgebrochen oder bei verschärften Bedingungen in einer neuen Ampulle weitergeführt. Auf diese Weise wird eine möglichst weitgehende Umsetzung erzielt. Nach Beendigung der Reaktion werden die bei Raumtemperatur flüchtigen Anteile abgezogen und durch Aufnahme eines ^{19}F -Kernresonanzspektrums auf $(\text{CF}_3)_2\text{As}$ -Verbindungen untersucht. Neben überschüssigem $\text{As}_2(\text{CF}_3)_4$ wird als Produkt $(\text{CF}_3)_2\text{AsX}$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}, \text{J}$) nachgewiesen. Der feste Rückstand wird zur Isolierung der Produkte einer fraktionierten Sublimation ($50^\circ/10^{-3}$ Torr) im Temperaturgefälle unterworfen (Einzelheiten s. Tab. 2).

DANK

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Untersuchungen.

LITERATUR

- 1 Mitteilung XII: J. Grobe u. W. Mohr, J. Fluorine Chem. (im Druck)
- 2 E. W. Abel, G. B. Hargreaves u. G. Wilkinson, J. Chem. Soc. (1958) 3149
- 3 J. Grobe u. R. Rau, Z. anorg. allg. Chem. 414 (1975) 19
- 4 J. Grobe u. N. Sheppard, Z. Naturforsch. 23b (1968) 901
- 5 J. Grobe, Z. anorg. allg. Chem. 331 (1964) 63
- 6 R. G. Pearson, Chem. Education 45 (1968) 581, 643
- 7 F. W. Bennett, H. J. Emeléus u. R. N. Haszeldine, J. Chem. Soc. (1953) 1565
- 8 G. R. A. Brandt, H. J. Emeléus u. R. N. Haszeldine, J. Chem. Soc. (1952) 2552
- 9 J. C. Hileman, D. K. Huggins u. H. D. Kaesz, Inorg. Chem. 1 (1962) 933
- 10 E. O. Brimm, M. A. Lynch u. W. J. Sesny, J. Amer. Chem. Soc. 76 (1954) 3831
- 11 E. W. Abel u. G. Wilkinson, J. Chem. Soc. (1959) 1501