

4 Experimenteller Teil

4.1 Allgemeine Angaben

4.1.1 Verwendete Geräte

Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen wurden mit einem Multikern-NMR-Spektrometer Lambda 400 (^1H : 400 MHz) der Firma Jeol durchgeführt. Die in ppm angegebenen Verschiebungen beziehen sich auf das verwendete Lösungsmittel (intern; ^1H , ^{13}C) und Trichlorfluormethan (^{19}F). In den ^{31}P -NMR-Spektren beziehen sich die chemischen Verschiebungen auf ortho-Phosphorsäure als externe Referenz.

Die IR-Spektren wurden mit einem Spektrometer der Firma Perkin-Elmer, Modell 883 und 983, gemessen. Für die Gasphasen-IR-Spektroskopie wurde eine Küvette der Länge $d = 10$ cm mit einem Innendurchmesser von $\varnothing = 3.5$ cm mit Kaliumchloridfenstern verwendet.

Die Massenspektren wurden mit einem MAT 711 (70 eV) der Firma Varian im Institut für Organische Chemie der FU Berlin aufgenommen. Die Massenzahlen beziehen sich auf die Isotope mit der größten natürlichen Häufigkeit. Die Intensitätsangaben schließen alle Isotope ein.

Die Elementaranalysen wurden mit einem Heraeus CHN-Rapid-Elementaranalysator durchgeführt.

Für die Photolysereaktionen wurde eine Quecksilberdampf-Kurzbogenlampe der Firma Osram und eine Philips Tauchlampe vom Typ HPK (125 W) in einem Duran-Glas-Photoreaktor (250 ml) verwendet.

Die Schmelzpunkte sind mit einer elektronischen Schmelzpunktapparatur der Firma Gallenkamp bestimmt worden.

Für die analytische Dünnschichtchromatographie wurden DC-Alufohlen (Kieselgel 60 F254, Schichtdicke 0,2 mm, Firma Macherey-Nagel) verwendet. Für die präparative Dünnschichtchromatographie wurde auf Kieselgelplatten mit 1 mm Schichtdicke der Firma Merck zurückgegriffen. Bei der präparativen Säulenchromatographie und bei Filtrationen über Kieselgel wurde Kieselgel der Firma Woelm (63-200 μm Korngröße) benutzt.

Die Röntgenkapillaren wurden von der Firma Müller (Berlin) bezogen.

Die Datensammlung zu den in dieser Arbeit durchgeführten Kristallstrukturanalysen erfolgte mit folgenden Diffraktometern:

- Stoe-Vierkreisdiffraktometer
- Nonius-Enraf CAD4
- Siemens-Vierkreisdiffraktometer
- Smart CCD der Firma Bruker AXS
- Huber-Euler-Wiege Eigenbau des Instituts für Kristallographie der FU Berlin

Die Strukturlösung erfolgte mit dem Programm SHELXS-97 [108], die Strukturverfeinerung mit dem Programm SHELXL-97 [109]. Die Erstellung der Abbildungen wurde mit den Programmen XPMA und ZORTEP durchgeführt [110].

4.1.2 Verwendete Ausgangssubstanzen

- kommerziell erhältliche und gespendete Chemikalien

1,1,1-Trifluorpropen	Spende der Fa. Höchst
Hexafluorpropan	Spende der Fa. DuPont
1,2-Dichlorpropen	Fa. Aldrich
Ethen	Fa. Air Liquide
$\text{IrCl}_3 \times 3\text{H}_2\text{O}$	Fa. Strem

$\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$	Fa. Strem
$\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$	Fa. Strem
$\text{Co}_2(\text{CO})_8$	Fa. Strem
tert.-Butyllithium	Fa. Aldrich
n-Butyllithium	Fa. Aldrich
Deuterierte Lösungsmittel	Fa. ICB u. Fa. Chemotrade

- nach Literatur synthetisierte Ausgangsverbindungen

$\text{Fe}_2(\text{CO})_9$	Synthese nach [111]
$\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{I}$	Synthese nach [111]
$\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Cl}$	Synthese nach [111]
$[(\eta^2\text{-cis-C}_8\text{H}_{14})_2\text{IrCl}]_2$	Synthese nach [112]
$\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-CF})_2$	Dr. H. Michael-Schulz [103]
$\text{K}[\text{PtCl}_3(\eta^2\text{-CH}_2=\text{CH}_2)]$	Synthese nach [111]
$\text{CpMn}(\text{CO})_3$	Synthese nach [113]
$\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_3$	Synthese nach [113]
Silbertetrakis(3,5-bistrifluormethylphenyl)borat	Synthese nach [114]

Alle anderen verwendeten Chemikalien und Lösungsmittel wurden von der Materialausgabe des Instituts für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität Berlin bezogen und ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Die benutzten Lösungsmittel wurden über P_2O_5 oder Natrium getrocknet.

4.1.3 Verzeichnis nichtkonventioneller Abkürzungen

abs.	absolut / wasserfrei
d.Th.	der Theorie
HV	Hochvakuum / Hochvakuumapparatur
Lsg.	Lösung
Rkt.	Reaktion
RT	Raumtemperatur
THF	Tetrahydrofuran

4.2 Synthesevorschriften

4.2.1 Dicarbonyl(η^2 -1,1-difluorpropadien)(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)mangan (2)

886 mg (3.23 mmol) $\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_3$ werden in einem Photoreaktor über 4 h in absolutem Tetrahydrofuran bestrahlt. Nach beendeter Bestrahlung wird die tiefrote Lösung in einen Schlenkkolben überführt. An einer Glasvakuumapparatur werden 9.5 mmol 1,1-Difluorpropadien zu der Lösung kondensiert. Anschließend wird die Lösung auf Raumtemperatur erwärmt und gerührt. Nach dem Farbwechsel von rot nach gelb wird eine weitere Stunde gerührt. Das erhaltene Produkt wird durch Säulenchromatographie (n-Pentan / Kieselgel, 45 cm x 4 cm²) mit anschließender Sublimation (RT, 10⁻³ mbar, -25°C Kühlung) gereinigt. Man erhält 204 mg (0.63 mmol) entsprechend 19.6% d. Th. $\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_2(\eta^2\text{-CH}_2=\text{C}=\text{CF}_2)$ in Form gelber Kristalle; Schmp.: 63-64 °C unter Zersetzung.

¹H-NMR (CDCl₃) : $\delta = 1.74$ (15H, s, CH₃), 4.41 (2H, s, CH₂) [ppm]

¹⁹F-NMR (CDCl₃) : $\delta = -65.16$ (1F, d, ²J_{FF} = 91.0 Hz; CF₂), -100.62 (1F, d, ²J_{FF} = 91.0 Hz; CF₂) [ppm]

¹³C-¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 233.5$ (s, CO), 152.2 (dd, ¹J_{CF} = 259.7, 259.2 Hz CF₂), 105.1 (dd, ²J_{CF} = 14.3, 39.2 Hz, C-CH₂), 97.2 (s, Cp), 18.6 (d, ³J_{CF} = 7 Hz; CH₂), 9.4 (s, CH₃) [ppm]

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2962 m, 2926 w, 2340 w, 1976 s (CO), 1919 s (CO), 1847 w, 1813 m (C=CF₂), 1722 w, 1603 m, 1425 m, 1381 m, 1261 m, 1170 m, 1097 m, 1025 m, 935 w, 844 m, 803 m, 648 w, 639 w, 600 m, 581 w, 536 w, 475 w, 459 w, 387 w, 302 w [cm⁻¹]

IR (n-Pentan): $\tilde{\nu}$ = 1988 vs (CO), 1933 vs (CO), 1809 m (C=CF₂) [cm⁻¹]

MS (70 eV): m/z = 322 (22%, M⁺), 294 (21%, M⁺-CO), 266 (27%, M⁺-2CO), 190 (100%, Cp^{*}Mn⁺), 135 (76%, Cp^{**})

C₁₅H₁₇F₂O₂Mn (322.23 g mol⁻¹): ber.: 55.91 %C, 5.32 %H; gef.: 54.49 %C, 5.31 %H

4.2.2 Dicarboxyl(h²-tetrafluorpropadien)(h⁵-pentamethylcyclopentadienyl)-mangan (3)

270 mg (0.98 mmol) Cp^{*}Mn(CO)₃ werden in einem Photoreaktor über 4 h in absolutem Tetrahydrofuran bestrahlt. Nach beendeter Bestrahlung wird die tiefrote Lösung in einen Schlenkkolben überführt. An einer Glasvakuumapparatur werden 7.6 mmol Tetrafluorpropadien zu der Lösung kondensiert. Anschließend wird die Lösung auf Raumtemperatur erwärmt und gerührt. Nach dem Farbwechsel von rot nach gelb wird eine weitere Stunde gerührt. Das erhaltene Produkt wird durch Säulenchromatographie (n-Pentan / Kieselgel, 45 cm x 4 cm²) gefolgt von einer Hochvakuumsublimation (RT, 10⁻³ mbar, -25°C Kühlung) gereinigt. Man erhält 66 mg (0.06 mmol) entsprechend 5.70% d. Th. Cp^{*}Mn(CO)₂(η²-CF₂=C=CF₂) in Form gelber Kristalle, Schmp.: 81°C unter Zersetzung.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.80 (15H, s, CH₃) [ppm]

¹⁹F-NMR (CDCl₃): δ = -40.84 (1F, d, ²J_{FF} = 57.5 Hz; CF₂), -86.33 (1F, d, ²J_{FF} = 122 Hz; CF₂), -92.91 (1F, d, ²J_{FF} = 122 Hz; CF₂), -95.26 (1F, d, ²J_{FF} = 57.5 Hz; CF₂) [ppm]

IR (n-Pentan): $\tilde{\nu}$ = 2011 s (CO), 1961 s (CO), 1783 m (C=CF₂) [cm⁻¹]

MS (70 eV): $m/z = 358$ (21%, M^+), 302 (22%, $M^+ - 2CO$), 246 (7%, $Cp^*Mn(CO)_2^+$), 218 (25%, Cp^*MnCO^+), 190 (100%, Cp^*Mn^+), 135 (93%, Cp^{*+})

4.2.3 Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(η^2 -propadien)mangan (4)

604 mg (2.96 mmol) $CpMn(CO)_3$ werden in einem Photoreaktor über 4 h in absolutem Tetrahydrofuran bestrahlt. Nach beendeter Bestrahlung wird die tiefrote Lösung in einen Schlenkkolben überführt. An einer Glasvakuumapparatur werden in den Reaktionskolben 9.5 mmol Propadien einkondensiert. Im Anschluss wird die Lösung auf Raumtemperatur erwärmt und gerührt. Nach dem Farbwechsel von rot nach gelb wird eine weitere Stunde gerührt. Das erhaltene Produkt wird durch Säulenchromatographie (n-Pentan / Kieselgel, 45 cm x 4 cm²) mit anschließender Sublimation (RT, 10⁻³ mbar, -25°C Kühlung) gereinigt. Man erhält 320 mg (1.48 mmol) entsprechend 50% d. Th. $CpMn(CO)_2(\eta^2-CH_2=C=CH_2)$ in Form gelber Kristalle, Schmp.: 27°C.

¹H-NMR (d_8 -Toluol, 30°C): $\delta = 6.31$ (1H, td, ²J_{HH} = 1.8 Hz, ⁴J_{HH} = 3.4 Hz, CH₂), 5.71 (1H, td, ²J_{HH} = 1.8 Hz, ⁴J_{HH} = 3.4 Hz, CH₂), 3.90 (5H, s, Cp), 1.59 (2H, t, ²J_{HH} = 1.8 Hz, CH₂) [ppm]

¹H-NMR (d_8 -Toluol, -100°C): $\delta = 6.49$ (1H, s, CH₂), 5.84 (1H, s, CH₂), 1.73 (1H, s, CH₂), 1.35 (1H, s, CH₂) [ppm]

¹³C-¹H-NMR(CDCl₃): $\delta = 231.9$ (s, CO), 169.5 (s, C-CH₂), 105.9 (s, CH₂), 85.5 (s, Cp), 5.8 (s, CH₂) [ppm]

¹³C-NMR(d_8 -Toluol): $\delta = 231.2$ (CO), 168.8 (s, C-CH₂), 105.0 (dd, ¹J_{CH} = 160 Hz, CH₂), 84.5 (dm, ¹J_{CH} = 178 Hz, Cp), 6.4 (dd, ¹J_{CH} = 160 Hz, CH₂) [ppm]

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3303$ w, 3115 w, 3052 w, 2969 w, 2673 w, 2340 w, 2322 w, 1972 vs (CO), 1910 vs (CO), 1741 w (C=CH₂), 1705 w, 1425 w, 1404 w, 1210 w, 1149 w, 1118 w, 1048 m, 1011 w,

997 w, 925 w, 832 m, 779 w, 659 m, 637 w, 607 m, 579 m,
537 w, 521 w, 482 w, 438 w, 340 w [cm⁻¹]

IR (n-Pentan): $\tilde{\nu} = 1989$ s (CO), 1934 s (CO) [cm⁻¹]

MS (70 eV): m/z = 216 (M⁺), 188 (M⁺-CO), 160 (M⁺-2CO), 148
(CpMnCO⁺), 120 (CpMn⁺)

C₁₀H₉MnO₂ (216.1 g mol⁻¹) ber.: 55.58 %C, 4.20 %H, gef.: 55.00 %C, 4.20% H

4.2.4 Dicarbonyl(h⁵-cyclopentadienyl)(h²-1,1-difluorpropadien)mangan (5)

694 mg (3.40 mmol) CpMn(CO)₃ werden in einem Photoreaktor über 4 h in absolutem Tetrahydrofuran bestrahlt. Nach beendeter Bestrahlung wird die tiefrote Lösung in einen Schlenkkolben überführt. An einer Glasvakuumapparatur werden 9.5 mmol 1,1-Difluorpropadien zu der Reaktionslösung kondensiert. Anschließend wird die Lösung auf Raumtemperatur erwärmt und gerührt. Nach dem Farbwechsel von rot nach gelb wird eine weitere Stunde gerührt. Das erhaltene Produkt wird durch Säulenchromatographie (n-Pentan / Kieselgel, 45 cm x 4 cm²) gefolgt von einer Hochvakuumsublimation (RT, 10⁻³ mbar, -25°C Kühlung) gereinigt. Man erhält 361 mg (1.43 mmol) entsprechend 42.1% d. Th. CpMn(CO)₂(η²-CH₂=C=CF₂) in Form gelber Kristalle, Schmp.: 39 °C.

¹H-NMR(CD₂Cl₂, 20 °C): $\delta = 2.16$ (2H, s, CH₂), 4.82 (5H, s, Cp) [ppm]

¹H-NMR(d₈-Toluol, 20 °C): $\delta = 1.70$ (2H, s, CH₂), 3.92 (5H, s, Cp) [ppm]

¹H-NMR(d₈-Toluol, -80 °C): $\delta = 1.30$ (1H, s, CH₂), 1.81 (1H, s, CH₂), 3.57 (5H, s, Cp)
[ppm]

¹⁹F-NMR(d₈-Toluol, 20 °C): $\delta = -63.83$ (1F, d, ²J_{FF} = 89.4 Hz; CF₂) -99.57 (1F, d,
²J_{FF} = 89.4 Hz; CF₂) [ppm]

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2): δ = 230.9 (CO), 150.8 (dd, $^1J_{\text{CF}} = 256.6, 283.9$ Hz; CF_2), 99.8 (dd, $^2J_{\text{CF}} = 20.3, 49.0$ Hz, C- CH_2), 86.4 (s, Cp), 13.2 (s, CH_2) [ppm]

$^{13}\text{C}\{-^{19}\text{F}\}$ -NMR (CD_2Cl_2): δ = 230.3 (CO), 151.1 (s, CF_2), 99.8 (s, C- CF_2), 85.7 (dm, $^1J_{\text{CH}} = 179.1$ Hz; Cp), 12.9 (t, $^1J_{\text{CH}} = 166.7$ Hz; CH_2) [ppm]

IR (n-Pentan): $\tilde{\nu}$ = 2012 vs (CO), 1962 s (CO), 1819 m (C= CF_2) [cm^{-1}]

MS (70 eV): m/z = 252 (26%, M^+), 224 (22%, $\text{M}^+ - \text{CO}$), 196 (49%, $\text{M}^+ - 2\text{CO}$), 148 (18%, CpMnCO^+), 120 (100%, CpMn^+)

$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{F}_2\text{MnO}_2$ (252.1 g mol^{-1}) ber.: 47.64 % C, 2.80 % H; gef.: 47.58 % C, 3.11 % H

4.2.5 Dicarbonyl(h^5 -cyclopentadienyl)(h^2 -tetrafluorpropadien)mangan (6)

650 mg (3.19 mmol) $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ werden in einem Photoreaktor über 4 h in absolutem Tetrahydrofuran bestrahlt. Nach beendeter Bestrahlung wird die tiefrote Lösung in einen Schlenkkolben überführt. An einer Glasvakuumapparatur werden 9.5 mmol Tetrafluorpropadien zu der Reaktionslösung kondensiert. Anschließend wird die Lösung auf Raumtemperatur erwärmt und gerührt. Nach dem Farbwechsel von rot nach gelb wird eine weitere Stunde gerührt. Das erhaltene Produkt wird durch Säulenchromatographie (n-Pentan / Kieselgel, $45 \text{ cm} \times 4 \text{ cm}^2$) mit anschließender Sublimation (RT, 10^{-3} mbar, -25°C Kühlung) gereinigt. Man erhält 312 mg (1.08 mmol) entsprechend 34.0% d. Th. $\text{CpMn}(\text{CO})_2(\eta^2\text{-CF}_2=\text{C}=\text{CF}_2)$ in Form gelber Kristalle, Schmp.: 46°C .

^1H -NMR (CDCl_3 , 25°C): δ = 4.90 (5H, s, Cp) [ppm]

^{19}F -NMR (CDCl_3 , -27°C): δ = -94.76 (1F, d, $^2J_{\text{FF}} = 53.6$ Hz; CF_2), -87.91 (1F, d, $^2J_{\text{FF}} = 117.1$ Hz; MnCF_2), -73.6 (1F, d, $^2J_{\text{FF}} = 117.1$ Hz; MnCF_2), -38.62 (1F, d, $^2J_{\text{FF}} = 53.6$ Hz; CF_2) [ppm]

^{19}F -NMR (d_8 -Toluol, 80 °C):	$\delta = -95.3$ (1F, CF_2), -80.3 (2F, MnCF_2), -39.7 (1F, CF_2) [ppm]
^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3):	$\delta = 225.6$ (s, CO), 150.9 (dd, $^1J_{\text{CF}} = 275$ Hz, $^1J_{\text{CF}} = 302$ Hz, CF_2), 134.5 (dd, $^1J_{\text{CF}} = 311$ Hz, $^1J_{\text{CF}} = 330$ Hz, MnCF_2), 87.9 ($^1J_{\text{CH}} = 181$ Hz, Cp), 66.7 (t, $^2J_{\text{CF}} = 124$ Hz, $\text{C}=\text{CF}_2$) [ppm]
IR (KBr):	$\tilde{\nu} = 3125$ w, 2967 w, 2603 w, 2381 w, 2339 w, 2319 w, 2024 s (CO), 1962 s (CO), 1791 m ($\text{C}=\text{CF}_2$), 1755 w, 1608 w, 1429 w, 1374 m, 1207 m, 1057 m, 1016 w, 970 m, 852 w, 742 w, 705 m, 642 w, 611 m, 590 m, 579 m, 546 w, 521 w, 482 w, 461 w, 376 w, 303 w [cm^{-1}]
IR (n-Pentan):	$\tilde{\nu} = 2029$ vs (CO), 1980 s (CO), 1799 m ($\text{C}=\text{CF}_2$) [cm^{-1}]
MS (70 eV):	$m/z = 288$ (12%, M^+), 232 (16%, $\text{M}^+ - 2\text{CO}$), 148 (19%, CpMnCO^+), 120 (100%, CpMn^+)

$\text{C}_{10}\text{H}_5\text{F}_4\text{MnO}_2$ (288.11 g mol^{-1}) ber: 41.69 % C, 1.74 % H, gef.: 41.63 % C, 2.53 % H

4.2.6 Tetracarbonyl(η^2 -1,1-difluorpropadien)eisen (7)

1380 mg (5.66 mmol) $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ werden in 50 ml absolutem Dichlormethan suspendiert. Zu der Suspension werden über eine Glasvakuumapparatur 22.5 mmol 1,1-Difluorpropadien ($\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ / 1,1-Difluorpropadien 1:4) kondensiert. Anschließend wird die Suspension gerührt. Während der Reaktion geht das Eneacarbonyleisen vollständig in Lösung. Hiernach wird eine weitere halbe Stunde gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt durch eine fraktionierte Kondensation im Hochvakuum (10^{-3} mbar; -196°C , -25°C , 0°C). In der auf -25°C temperierten Kühlfalle erhält man 220 mg (0.90 mmol) Tetracarbonyl(η^2 -1,1-difluorpropadien)eisen, entsprechend 15.90% d.Th., in Form eines schwach gelben Feststoffes. Bei RT liegt die Substanz als tiefgelbes Öl vor.

Die spektroskopischen Daten entsprechen den Angaben von N. Nickelt u. D. Lentz. Demgegenüber konnte durch die Erhöhung des Überschusses an 1,1-Difluor-

propadien die Ausbeute von 5% auf 15.90% erhöht und die Bildung eines zweikernigen Eisenkomplexes als Nebenprodukt vollständig unterdrückt werden.

4.2.7 Tetracarbonyl(η^2 -tetrafluorpropadien)eisen (8)

1000 mg (2.85 mmol) $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ werden in 50 ml absolutem CH_2Cl_2 suspendiert und über eine Glasvakuumapparatur mit 18.3 mmol Tetrafluorpropadien versetzt. Die Suspension wird bis zur vollständigen Lösung des $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ bei Raumtemperatur gerührt. Die Reinigung des Produktes erfolgt durch fraktionierte Kondensation im Hochvakuum (10^{-3} mbar, 0°C , -30°C , -196°C). Tetracarbonyl(η^2 -tetrafluorpropadien)eisen wird in der auf -30°C gekühlten Kühlfalle in Form schwach gelber Kristalle erhalten; Schmp.: -8°C . Ausbeute: 130 mg (0.46 mmol), entsprechend 16.30% der Theorie.

^{19}F -NMR (CDCl_3 -25°C): $\delta = -40.69$ (1F, s, FeCF_2), -80.70 (2F, s, CF_2), -92.70 (1F, s, FeCF_2) [ppm]

^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 204.2$ (s, CO), 201.7 (s, CO), 200.0 (s, CO), 150.6 (dd, $^1J_{\text{CF}} = 276.7$ Hz; $^1J_{\text{CF}} = 277.0$ Hz; CF_2), 129.0 (dt, $^1J_{\text{CF}} = 326.7$ Hz; $^3J_{\text{CF}} = 20.8$ Hz; FeCF_2), 63.3 (dd, $^2J_{\text{CF}} = 57.0$ Hz; $\text{C}=\text{CF}_2$) [ppm]

^{13}C - $\{^{19}\text{F}\}$ -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 204.7$ (s, CO), 202.3 (s, CO), 200.6 (s, CO), 150.8 (s, CF_2), 129.8 (s, FeCF_2), 63.8 (s, $\text{C}=\text{CF}_2$) [ppm]

IR (CHCl_3): $\tilde{\nu} = 2129$ s (CO), 2106 m (CO), 2062 vs (CO), 2034 vs (CO), 1789 s ($\text{C}=\text{CF}_2$) [cm^{-1}]

MS (70 eV): $m/z = 280$ (6%, M^+), 252 (49%, $\text{M}^+ - \text{CO}$), 224 (22%, $\text{M}^+ - 2\text{CO}$), 196 (34%, $\text{M}^+ - 3\text{CO}$), 168 (100%, $\text{M}^+ - 4\text{CO}$)

$\text{C}_7\text{F}_4\text{FeO}_4$ ($279.92 \text{ g mol}^{-1}$) ber.: 30.04 %C; gef.: 28.41%C

4.2.8 Chlorobis(η^2 -1,1-difluorpropadien)(triphenylphosphan)iridium-Dimer (9)

500 mg (0.56 mmol) $[(C_8H_{14})_2Ir(\mu_2-Cl)_2]$ werden mit 292 mg (1.11 mmol) Triphenylphosphan in 50 ml absolutem Toluol gelöst und für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Zugabe von 18.3 mmol 1,1-Difluorpropadien wird die Lösung für weitere 16 h gerührt. Anschließend wird die Lösung über Kieselgel filtriert. Man erhält eine klare gelbe Lösung, die am Hochvakuum eingeeengt wird. Die abschließende Reinigung erfolgt mittels einer präparativen Dünnschichtchromatographie mit Dichlormethan / n-Pentan (2:1) als Laufmittel. Aus der zweiten Fraktion lassen sich nach dem Abziehen des Lösungsmittels durch Kristallisation bei $-30^\circ C$ 18 mg (0.014 mmol) Chlorobis(η^2 -1,1-difluorpropadien)(triphenylphosphan)iridium-Dimer in Form gelber Kristalle isolieren (2.5% d.Th.).

^{19}F -NMR ($CDCl_3$): $\delta = -68.40$ (2F, d, $^2J_{FF} = 79.5$ Hz; CF_2), -72.23 (2F, d, $^2J_{FF} = 84.5$ Hz; CF_2), -89.15 (2F, d, $^2J_{FF} = 79.5$ Hz; CF_2), -97.71 (2F, d, $^2J_{FF} = 84.5$ Hz; CF_2) [ppm]

Aus der dritten Fraktion erhält man durch Kristallisation aus n-Pentan / Dichlormethan (1:1) bei $-30^\circ C$ 27 mg (0.30 mmol) **Chlorobis(η^2 -1,1-difluorpropadien)bis(triphenylphosphan)iridium (10)** entsprechend 2.7% d.Th. in Form farbloser Kristalle.

^{19}F -NMR ($CDCl_3$): $\delta = -71.51$ (1F, d, $^2J_{FF} = 79.5$ Hz; CF_2), -75.18 (1F, d, $^2J_{FF} = 84.5$ Hz; CF_2), -92.28 (1F, d, $^2J_{FF} = 79.5$ Hz; CF_2), -100.83 (1F, d, $^2J_{FF} = 84.5$ Hz; CF_2) [ppm]

^{13}C - $\{^{19}F\}$ -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 150.4$ (s, CF_2), 145.6 (s, CF_2), 135.0 , 133.3 , 130.9 , 129.3 , 128.1 , 127.1 , 126.6 (m, PPh_3), 91.4 (t, $^3J_{CH} = 7.0$ Hz; C- CF_2), 87.4 (t, $^3J_{CH} = 4.8$ Hz; C- CF_2), 53.0 (t, $^1J_{CH} = 177.4$ Hz; CH_2) [ppm]

^{31}P - $\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$): $\delta = -8.7$ (s, PPh_3) [ppm]

4.2.9 Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(η^1 -3,3,3-trifluorprop-2-enyl)eisen (11)

959 mg (3.15 mmol) $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{I}$ werden mit 638 mg (3.28 mmol) AgBF_4 in absolutem CH_2Cl_2 gelöst. Über eine Glasvakuumapparatur wird die braune Lösung mit 9.4 mmol 1,1-Difluorpropadien versetzt. Die Lösung wird für 2 h gerührt. Dabei fällt ein farbloser Nd. (AgI) aus und die Farbe der Reaktionslösung wechselt von braun nach rotbraun. Vom Niederschlag wird abfiltriert (beim Öffnen des Reaktionskolbens entweicht ein Gas, welches an der Luft hydrolysiert - BF_3). Die erhaltene Lösung wird an der HV eingeeengt. Die Reinigung erfolgt durch eine Säulenchromatographie (n-Pentan / Kieselgel $20 \text{ cm} \times 4 \text{ cm}^2$) mit anschließender Sublimation im Hochvakuum (10^{-3} mbar) bei 40°C an einem auf -25°C gekühlten Kühlfinger mit Auffangschirm. Man erhält 312 mg (1.14 mmol; 36.2% d. Th.) eines intensiv gelben Öls.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 4.87$ (5H, s, Cp), 5.47 (1H, s, CH_2), 6.21 (1H, s, CH_2)
[ppm]

$^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -60.72$ (3F, s, CF_3) [ppm]

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 85.4$ (s, Cp), 127.8 (q, $^1\text{J}_{\text{CF}} = 274.2$ Hz; CF_3), 133.1 (q, $^3\text{J}_{\text{CF}} = 9.6$ Hz; CH_2), 140.6 (q, $^2\text{J}_{\text{CF}} = 29.8$ Hz; $\text{C}=\text{CH}_2$), 214.7 (s, CO) [ppm]

$^{13}\text{C}\{-^{19}\text{F}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 214.8$ (s, CO), 140.6 (d, $^2\text{J}_{\text{CH}} = 8.6$ Hz; $\text{C}=\text{CH}_2$), 133.2 (dd, $^1\text{J}_{\text{CH}} = 154.7, 154.6$ Hz; CH_2), 127.8 (dd, $^3\text{J}_{\text{CH}} = 7.8, 7.9$ Hz; CF_3), 85.1 (dm, $^1\text{J}_{\text{CH}} = 180.7$ Hz; Cp) [ppm]

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3124$ w, 3065 w, 2957 w, 2922 w, 2853 w, 2029 vs (CO), 1974 vs (CO), 1863 w, 1793 w, 1706 w, 1624 w, 1587 m ($\text{C}=\text{CH}_2$), 1432 m, 1421 m, 1408 m, 1395 m, 1263 m, 1242 s, 1136 s, 1102 s, 1076 s, 1017 w, 1003 w, 921 m, 846 , 837 m, 813 m, 735 m, 672 m, 630 s, 607 m, 590 m, 571 m, 504 w, 463 w [cm^{-1}]

IR (n-Pentan): $\tilde{\nu} = 2037$ vs (CO), 1987 vs (CO), 1589 ($\text{C}=\text{CH}_2$) [cm^{-1}]

MS (70 eV): $m/z = 272$ (73%, M^+), 244 (59%, $M^+ - CO$), 216 (90%, $M^+ - 2CO$), 177 (14%, $CpFe(CO)_2^+$), 149 (9%, $CpFeCO^+$)

$C_{10}F_3FeH_7O_2$ (272.01 $g\ mol^{-1}$): ber.: 44.16 %C, 2.59 %H; gef.: 41.77 %C, 3.05 %H

4.2.10 Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(η^1 -1,1,3,3,3-pentafluorprop-2-enyl)eisen (14)

800 mg (2.63 mmol) $CpFe(CO)_2I$ werden zusammen mit 512 mg (2.63 mmol) $AgBF_4$ in 50 ml CH_2Cl_2 gelöst. Über eine Glasvakuumapparatur wird die braune Lösung mit 9.15 mmol Tetrafluorpropadien versetzt und anschließend 4h gerührt. Die Reinigung erfolgt durch eine Säulenchromatographie (n-Pentan / Kieselgel 20 cm \times 4 cm²) mit anschließender Sublimation im Hochvakuum (10^{-3} mbar) bei 60°C an einem auf -25°C temperierten Kühlfinger. Man erhält 329 mg (1.07 mmol) Dicarbonyl-(η^5 -cyclopentadienyl)(η^1 -1,1,3,3,3-pentafluorprop-2-enyl)eisen in Form eines gelben Feststoffes, entsprechend 40.6% d.Th.; Schmp.: 74°C

1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 4.95$ (5H, s, Cp) [ppm]

^{19}F -NMR ($CDCl_3$): $\delta = -50.03$ (3F, dd, $^4J_{FF} = 12.0$ Hz; $^4J_{FF} = 23.0$ Hz; CF_3),
 -52.60 (1F, qd, $^4J_{FF} = 23.5$ Hz; $^2J_{FF} = 47.0$ Hz; CF_2) -69.73
(1F, qd, $^4J_{FF} = 12.0$ Hz; $^4J_{FF} = 23.5$ Hz; $^2J_{FF} = 47.0$ Hz; CF_2)
[ppm]

^{13}C -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 213.3$ (s, CO), 150.5 (ddq, $^1J_{CF} = 265.5$ Hz; $^1J_{CF} = 265.7$ Hz; $^3J_{CF} = 8.9$; CF_2), 128.5 (dq, $^1J_{CF} = 270.3$ Hz; $^3J_{CF} = 23.5$ Hz; CF_3), 85.2 (dm, $^1J_{CH} = 181.5$ Hz; Cp), 66.2 (ddq, $^2J_{CF} = 80.3$ Hz; $^2J_{CF} = 35.6$ Hz; $^2J_{CF} = 19.9$ Hz; C- CF_2) [ppm]

^{13}C - $\{^{19}F\}$ -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 213.2$ (s, CO), 150.7 (s, CF_2), 128.5 (s, CF_3), 85.2 (dm, $^1J_{CH} = 181.9$ Hz; Cp), 66.2 (s, C- CF_3) [ppm]

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3218 w, 2037 vs (CO), 1989 vs (CO), 1812 m, 1679 s (C=CF₂), 1360 m, 1307 m, 1263 vs, 1213 s, 1157 w, 1119 s, 1096 s, 1019 w, 1006 w, 967 vs, 906 s, 852 s, 717 m, 654 w, 615 m, 601 m, 586 m, 556 m, 498 w, 454 w [cm⁻¹]

IR (CH₂Cl₂): $\tilde{\nu}$ = 2042 vs (CO), 1992 vs (CO), 1681 s (C=CF₂) [cm⁻¹]

IR (n-Pentan): $\tilde{\nu}$ = 2047 vs (CO), 2002 vs (CO), 1685 m (C=CF₂) [cm⁻¹]

MS (70 eV): m/z = 308 (12%, M⁺), 280 (9%, M⁺ - CO), 252 (21%, M⁺ - 2CO), 187 (21%, FeC₃F₅⁺), 177 (12%, CpFe(CO)₂⁺), 140 (100%, CpFeF⁺)

C₁₀H₅F₅FeO₂ (307.99 g mol⁻¹) ber.: 39.00 %C, 1.64 %H; gef.: 38.83 %C, 2.58 %H

4.2.11 Hexacarbonyl-m-(h³:h³-1,1,5,5-tetrafluor-2,4-dimethylen-3-oxopentan-1,5-diy)dicobalt (16)

2 g (5.86 mmol) Octacarbonyldicobalt werden in etwa 60 ml absolutem n-Pentan gelöst. Die tiefschwarze Lösung wird anschließend über eine Glasvakuumapparatur mit 18.3 mmol 1,1-Difluorpropadien versetzt. Die Reaktionslösung wird 48 h gerührt. In diesem Zeitraum ändert sich die Farbe von schwarz nach intensiv gelb. Nach der Entfernung des Lösungsmittels im Hochvakuum konnten durch eine Säulenchromatographie (n-Pentan / Kieselgel, 45 cm² × 3 cm²) zwei fluorhaltige Fraktionen eluiert werden, welche nach der Entfernung des Lösungsmittels durch Sublimation (40°C / 10⁻³ mbar) an einem auf -25°C temperierten Kühlfinger gereinigt werden konnten. Man erhält 1172 mg (2.51 mmol) **16** entsprechend 42.9% d.Th. in Form gelber Kristalle; Schmp.: 77-78°C.

¹H-NMR (CDCl₃, -50°C): δ = 2.17 (1H, s, CH₂, Isomer 2), 2.21 (1H, s, CH₂, Isomer 1), 2.58 (1H, s, CH₂, Isomer 2), 2.99 (1H, s, CH₂, Isomer 1) [ppm]

¹⁹F-NMR (CDCl₃): δ = -77.55 (1F, d, ²J_{FF} = 84.0 Hz; CF₂, Isomer 2), -79.30 (1F, d, ²J_{FF} = 89.5 Hz; CF₂, Isomer 1), -90.80 (1F, d, ²J_{FF} =

	89.5 Hz; CF ₂ , Isomer 1), -91.10 (1F, d, ² J _{FF} = 84.0 Hz; CF ₂ , Isomer 2) [ppm]
¹³ C- ¹ H-NMR (CDCl ₃):	δ = 197.7 (s, CO), 190.5 (s, CO), 142.0 (dd, ¹ J _{CF} = 317.6 Hz; CF ₂), 63.9 (s, C-CF ₂), 45.5 (s, CH ₂) [ppm]
¹³ C- ¹⁹ F-NMR (CDCl ₃):	δ = 197.7 (s, CO), 190.5 (s, CO), 142.0 (s, CF ₂), 63.9 (s, C-CF ₂), 45.6 (t, ¹ J _{HC} = 166.7 Hz; CH ₂) [ppm]
IR (KBr):	$\tilde{\nu}$ = 3098 w, 3074 w, 2321 w, 2093 vs (CO), 2053 vs (CO), 2031 vs (CO), 1997 s (CO), 1666 s (CO), 1491 w, 1452 m, 1400 s, 1346 s, 1162 s, 1099 s, 1017 s, 962 w, 884 m, 827 m, 808 w, 749 w, 712 m, 668 s, 610 m, 551 s, 534 s, 500 s, 490 s, 477 m, 454 m, 440 w, 419 m, 368 w, 345 m, 302 w [cm ⁻¹]
IR (n-Pentan):	$\tilde{\nu}$ = 2094 vs (CO), 2045 vs [cm ⁻¹]
MS (70 eV):	m/z = 466 (1%, M ⁺), 438 (15%, M ⁺ -CO), 410 (70%, M ⁺ -2CO), 382 (20%, M ⁺ -3CO), 354 (17%, M ⁺ -4CO), 326 (10%, M ⁺ -5CO), 298 (100%, M ⁺ -6CO)

C₁₃H₄F₄O₇Co₂ (466.03 g mol⁻¹): ber.: 33.50 %C, 0.87 %H; gef.: 33.40 %C, 1.29 %H

Aus der zweiten Fraktion konnten nach einer Vakuumsublimation (40°C / 10⁻³ mbar) 386 mg (0.88 mmol) **Hexacarbonyl-*m*-(h³:h³-1,1,5,5-tetrafluor-2,3-dimethylidenbutan-1,4-diyl)dicobalt (15)** ebenfalls in Form gelber Kristalle isoliert werden (15.0% d.Th.). **15** schmilzt bei 66°C unter Zersetzung.

¹ H-NMR (CDCl ₃):	δ = 2.87 (2H, s, CH ₂ , Isomer 1), 2.95 (2H, s, CH ₂ , Isomer 2), 3.10 (2H, s, CH ₂ , Isomer 2), 3.35 (2H, s, CH ₂ , Isomer 1) [ppm]
¹⁹ F-NMR (CDCl ₃):	δ = -82.42 (2F, d, ² J _{FF} = 94.0 Hz; CF ₂ , Isomer 1), -84.17 (2F, d, ² J _{FF} = 88.0 Hz; CF ₂ , Isomer 2), -86.01 (1F, d, ² J _{FF} = 88.0 Hz; CF ₂ , Isomer 2), -91.51 (2F, d, ² J _{FF} = 94.0 Hz; CF ₂ , Isomer 1) [ppm]
¹⁹ F-NMR (d ₈ -Toluol, 30°C):	δ = -82.30 (1F, d, ² J _{FF} = 93.0 Hz; CF ₂), -84.19 (1F, d, ² J _{FF} = 89.0 Hz; CF ₂), -85.95 (1F, d, ² J _{FF} = 89.0 Hz; CF ₂), -91.24 (1F, d, ² J _{FF} = 93.0 Hz; CF ₂) [ppm]

^{19}F -NMR (d_8 -Toluol, -40°C): $\delta = -82.65$ (1F, d, $^2J_{\text{FF}} = 94.0$ Hz; CF_2), -85.08 (2F, s, CF_2), -91.27 (1F, d, $^2J_{\text{FF}} = 94.0$ Hz; CF_2) [ppm]

^{19}F -NMR (d_8 -Toluol, -70°C): $\delta = -82.78$ (1F, d, $^2J_{\text{FF}} = 94.5$ Hz; CF_2), -84.78 (1F, d, $^2J_{\text{FF}} = 89.5$ Hz; CF_2), -85.37 (1F, d, $^2J_{\text{FF}} = 89.5$ Hz; CF_2), -91.36 (1F, d, $^2J_{\text{FF}} = 94.5$ Hz; CF_2) [ppm]

^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 198.6$ (s, CO), 142.7 (2 dd, $^1J_{\text{CF}} = 318$ Hz; CF_2 , Isomer 1 u. 2), 68.9 (s, C- CF_2 , Isomer 2), 65.2 (s, C- CF_2 , Isomer 1), 45.2 (s, CH_2 , Isomer 2), 45.1 (s, CH_2 , Isomer 1) [ppm]

^{13}C - $\{^{19}\text{F}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 198.6$ (s, CO), 143.1 (s, CF_2 , Isomer 1), 142.4 (s, CF_2 , Isomer 2), 68.9 (s, C- CF_2 , Isomer 2), 65.2 (s, C- CF_2 , Isomer 1), 45.7 (2 dd, $^1J_{\text{CH}} = 108$ Hz; CH_2 , Isomer 1 u. 2) [ppm]

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3120$ w, 2512 w, 2340 w, 2319 w, 2082 vs (CO), 2024 vs (CO), 1943 s (CO), 1464 w, 1409 w, 1387 w, 1339 s, 1232 w, 1146 s, 1053 s, 961 w, 824 m, 801 m, 757 w, 721 w, 664 m, 592 s, 540 s, 519 m, 510 m, 491 m, 475 m, 445 m, 415 m, 366 w, 317 w [cm^{-1}]

IR (n-Pentan): $\tilde{\nu} = 2097$ s (CO), 2083 vs (CO), 2034 vs (CO) 2002 w (CO) [cm^{-1}]

MS (70 eV): $m/z = 438$ (1%, M^+), 410 (24%, M^+ -CO), 382 (53%, M^+ -2CO), 354 (7%, M^+ -3CO), 326 (20%, M^+ -4CO), 298 (21%, M^+ -5CO), 270 (100%, M^+ -6CO)

$\text{C}_{12}\text{H}_4\text{F}_4\text{O}_6\text{Co}_2$ ($440.02 \text{ g mol}^{-1}$): ber.: 32.76 %C, 0.92 %H; gef.: 32.82 %C, 1.41 %H

Die Durchführung der Reaktion unter einer Kohlenmonoxidatmosphäre führt zu einer Erhöhung der Ausbeute bei beiden Substanzen:

15: 19.7% d.Th.

16: 53.5% d.Th.

Das Mengenverhältnis der zwei Produkte untereinander wird durch die Zugabe von Kohlenmonoxid wider Erwarten nicht zugunsten von **16** verschoben.

4.2.12 Hexacarbonyl- μ -(η^3 : η^3 -1,1,4,4-tetrafluor-2,3-bisdifluormethylidenbutan-1,4-diyl)dicobalt (17)

2 g (5.86 mmol) Octacarbonyldicobalt werden in etwa 60 ml absolutem n-Pentan gelöst. Die tiefschwarze Lösung wird anschließend über eine Glasvakuumapparatur mit 18.3 mmol Tetrafluorpropadien versetzt. Die Reaktionslösung wird 48 h gerührt. Nach der Entfernung des Lösungsmittels im Hochvakuum konnten durch eine Säulenchromatographie (n-Pentan / Kieselgel, 45 cm² × 3 cm²) zwei fluorhaltige Fraktionen eluiert werden, welche nach der Entfernung des Lösungsmittels durch Sublimation (40°C/10⁻³ mbar) gereinigt werden konnten. Aus der 1. Fraktion erhält man 670 mg (1.31 mmol) Hexacarbonyl- μ -(η^3 : η^3 -1,1,4,4-tetrafluor-2,3-bisdifluormethylidenbutan-1,4-diyl)dicobalt entsprechend 22.4% d.Th. in Form gelber Kristalle; Schmp.: 53-54°C.

- ¹⁹F-NMR (d₈-Toluol, 20°C): δ = -78.59 (4F, d, ²J_{FF} = 89.0 Hz; CF₂), -80.47 (4F, d, ²J_{FF} = 92.0 Hz; CF₂) [ppm]
- ¹⁹F-NMR (d₈-Toluol, 0°C): δ = -78.64 (4F, s, CF₂), -80.56 (4F, d, ²J_{FF} = 87.0 Hz; CF₂) [ppm]
- ¹⁹F-NMR (d₈-Toluol, -60°C): δ = -77.34 (2F, d, ²J_{FF} = 94.0 Hz; CF₂), 79.75 (2F, ²J_{FF} = 90 Hz; CF₂) -81.13 (4F, 2d, CF₂) [ppm]
- ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 194.3 (s, CO), 136.3 (dd, ¹J_{CF} = 308.9 Hz; ¹J_{CF} = 305.2 Hz; CF₂), 30.9 (s, C-CF₂) [ppm]
- ¹³C-¹⁹F-NMR (CDCl₃): δ = 194.4 (s, CO), 136.4 (s, CF₂), 30.0 (s, C-CF₂) [ppm]
- IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2126 s (CO), 2111 vs (CO), 2065 vs (CO), 1772 w, 1695 w, 1635 w, 1358 s, 1208 m, 1192 s, 1183 s, 1117 m, 974 m, 930 s, 918 m, 893 s, 774 m, 768 m, 707 m, 668 w, 649 m, 623 m, 595 m, 569 s, 534 m, 502 m, 478 m, 463 m, 420 w, 398 w, 351 w, 337 w, 281 w [cm⁻¹]
- IR (n-Pentan): $\tilde{\nu}$ = 2121 (CO), 2108 (CO), 2067 (CO) [cm⁻¹]
- MS (70 eV): m/z = 510 (4%, M⁺), 482 (29%, M⁺-CO), 454 (34%, M⁺-2CO), 426 (68%, M⁺-3CO), 398 (29%, M⁺-4CO), 370 (27%, M⁺-5CO), 342 (100%, M⁺-6CO), 186 (18%, CoC₃F₅), 59 (24%, Co)

$C_{12}F_8O_6Co_2$ (509.98 $g\ mol^{-1}$): ber.: 28.26 %C; gef.: 27.61 %C

Aus der zweiten Fraktion kristallisieren nach dem Einengen der Lösung bei $-30^\circ C$ 40 mg (0.05 mmol) **Dodecacarbonyl- μ -($h^3:h^1$ -1,1,4,4-tetrafluor-3-difluordimethylen-3-methylidin-1-buten-2,4-diyl)tetracobalt (18)** entsprechend 0.9% d.Th. in Form schwarzer Kristalle.

^{19}F -NMR($CDCl_3$): $\delta = -53.86$ (1F, s, CF_2), -77.05 (2F, d, $^2J_{FF} = 92$ Hz; CF_2 (allyl)), -78.92 (2F, d, $^2J_{FF} = 92$ Hz; CF_2 (allyl)), -82.44 (1F, s, CF_2) [ppm]

MS (70 eV): $m/z = 758$ ($M^+ - CO$), 720 ($M^+ - 2CO$), 702 ($M^+ - 3CO$), 646 ($M^+ - 5CO$), 460 (46%, $CF-Co_3(CO)_9^+$), 432 (100%, $CF-Co_3(CO)_8^+$), 404 (34%, $CF-Co_3(CO)_7^+$), 376 (28%, $CF-Co_3(CO)_6^+$), 348 (27%, $CF-Co_3(CO)_5^+$)

4.2.13 Decacarbonyl- μ -($h^1:h^1$ -1,1,6,6-tetrafluor-1,5-hexadien-2,5-diyl)dimangan (19)

430 mg (1.1 mmol) Decacarbonyldimangan werden in einem Photoreaktor in absolutem n-Pentan gelöst. Zu der Lösung werden über eine Glasvakuumapparatur 9.2 mmol 1,1-Difluorpropadien kondensiert. Anschließend wird die Mischung 4 h bestrahlt. Man erhält eine orangefarbene Lösung, welche einen schwach gelben Nd. enthält. Der Niederschlag wird mittels einer Filtration gesammelt und im Hochvakuum getrocknet. Durch Einengen der Mutterlauge erhält man weitere Substanz, die mit dem Niederschlag zusammen einer Säulenchromatographie (Kieselgel, $45\ cm^2 \times 3\ cm^2$) unterworfen wird. Als Laufmittel wird n-Pentan / Dichlormethan im Verhältnis 2:1 verwendet. Die Fraktion mit dem größten R_f -Wert liefert nach dem Einengen der Lösung durch Kristallisation bei $-30^\circ C$ 85 mg (0.16 mmol) Decacarbonyl- μ -($\eta^1:\eta^1$ -1,1,6,6-tetrafluor-1,5-hexadien-2,5-diyl)dimangan entsprechend 14.3% der Theorie. Die schwach gelben Kristalle schmelzen bei $110-111^\circ C$ unter Zersetzung.

1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 2.31$ (4H, s, CH_2) [ppm]

^{19}F -NMR (CDCl_3): $\delta = -69.23$ (2F, d, $^2J_{\text{FF}} = 66$ Hz; CF_2), -77.48 (2F, d, $^2J_{\text{FF}} = 66$ Hz; CF_2) [ppm]

^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 209.5$ (s, CO_{cis}), 207.2 (s, CO_{trans}), 150.9 (dd, $^1J_{\text{CF}} = 266$ Hz; CF_2), 76.3 (d, C- CF_2), 37.3 (s, CH_2) [ppm]

^{13}C - $\{^{19}\text{F}\}$ -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 209.5$ (s, CO_{cis}), 209.1 (s, CO_{trans}), 150.8 (s, CF_2), 76.3 (s, C- CF_2), 37.3 (t, $^1J_{\text{CH}} = 130$ Hz; CH_2) [ppm]

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2968$ w, 2925 w, 2873 w, 2122 m (CO), 2040 s (CO), 2003 vs (CO), 1668 m (C= CF_2), 1460 w, 1262 w, 1196 w, 1155 m, 1072 w, 906 m, 805 w, 747 w, 646 s, 582 w, 527 w, 458 w, 438 w, 408 w, 325 w [cm^{-1}]

IR (n-Pentan): $\tilde{\nu} = 2122$ m (CO), 2030 vs (CO), 1999 m (CO) [cm^{-1}]

MS (70 eV): $m/z = 402$ (5%, $\text{M}^+ - 5\text{CO}$), 346 (3%, $\text{M}^+ - 7\text{CO}$), 318 (4%, $\text{M}^+ - 8\text{CO}$), 290 (34%, $\text{M}^+ - 9\text{CO}$), 262 (100%, $\text{M}^+ - 10\text{CO}$)

$\text{C}_{16}\text{H}_4\text{F}_4\text{O}_{10}\text{Mn}_2$ (542.07 g mol^{-1}): ber.: 35.45 %C, 0.74 %H; gef.: 35.16 %C, 1.32 %H

4.2.14 Decacarbonyl- μ -(η^1 : η^1 -1,1,6,6-tetrafluor-1,5-hexadien-2,5-diyl)dirhenium (20)

565 mg (0.87 mmol) Decacarbonyldirhenium werden in einem Photoreaktor in absolutem n-Pentan gelöst. Zu der Lösung werden über eine Glasvakuumapparatur 9.2 mmol 1,1-Difluorpropadien kondensiert. Anschließend wird die Mischung 4 h bestrahlt. Man erhält eine gelbe Lösung, welche einen schwach gelben Nd. enthält. Der Niederschlag wird mittels Filtration entfernt. Die erhaltene Lösung wird im Hochvakuum eingengt und dann kaltgestellt (-30°C). Der aus dieser Lsg. ausgefallene Niederschlag wird durch eine präparative Dünnschichtchromatographie an Kieselgel mit n-Pentan / Dichlormethan im Verhältnis 3:1 als Laufmittel gereinigt. Man erhält nach dem Einengen der Lösung durch Kristallisation bei -30°C 49 mg (0.061 mmol) Decacarbonyl- μ -(η^1 : η^1 -1,1,6,6-tetrafluor-1,5-hexadien-2,5-diyl)dirhenium entsprechend 7% d.Th. in Form schwach gelber Kristalle.

^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 2.41$ (4H, CH_2) [ppm]

^{19}F -NMR (CDCl_3): $\delta = -73.28$ (2F, d, $^2J_{\text{FF}} = 64$ Hz; CF_2), -76.61 (2F, d, $^2J_{\text{FF}} = 64$ Hz; CF_2) [ppm]

^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 181.6$ (s, CO_{cis}), 180.4 (s, CO_{trans}), 152.9 (dd, $^2J_{\text{CF}} = 264, 266$ Hz; CF_2), 66.9 (dd, $^3J_{\text{CF}} = 11, 12$ Hz, C- CF_2), 38.1 (s, CH_2) [ppm]

IR (n-Pentan): $\tilde{\nu} = 2071$ vs (CO), 2015 vs (CO), 1968 s (CO) [cm^{-1}]

4.2.15 Nonacarbonyl-m-(h¹:h²:h¹-1-fluor-2-trifluormethylbut-1-en-1-yl-4-ylidin)triseisen (21)

756 mg (1.57 mmol) $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-CF})_2$ werden in einem Photoreaktor in absolutem n-Pentan suspendiert. Mit Hilfe einer Glasvakuumapparatur werden 13.7 mmol 1,1-Difluorpropadien zu der Suspension kondensiert. Die Reaktionsmischung wird über 4 h mit UV-Licht bestrahlt. Anschließend wird die Lsg. in einen Kolben überführt und mit möglichst wenig Kieselgel am Rotationsverdampfer zur Trockne eingengt. Aus der folgenden Säulenchromatographie (n-Pentan/Kieselgel, $50 \text{ cm}^2 \times 3 \text{ cm}^2$) erhält man neben dem Edukt $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-CF})_2$ zwei intensiv grüne Produktfraktionen. Aus der 1. Fraktion erhält man durch Einengen der Lösung am Rotationsverdampfer und Kristallisation bei -30°C aus n-Pentan 80 mg (0.14 mmol) **21** in Form grüner Kristalle entsprechend 9.14% d.Th.; Schmp.: 117°C .

^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 4.67$ (2H, m, $^2J_{\text{HH}} = 48.6$ Hz, $^4J_{\text{HF}} = 12.6, 24.3$ Hz; CH_2) [ppm]

^{19}F -NMR (CDCl_3): $\delta = -24.83$ (1F, q, $^4J_{\text{FF}} = 13.0$ Hz; CF), -60.58 (1F, d, $^4J_{\text{FF}} = 13.0$ Hz; CF_3) [ppm]

^{13}C - $\{^{19}\text{F}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 282.0$ (s, CF), 205.0 (s, CO), 123.3 (s, CF_3), 56.7 (t, $^1J_{\text{CH}} = 141.9$ Hz; CH_2) [ppm]

IR (n-Pentan): $\tilde{\nu} = 2098$ m (CO), 2062 s (CO), 2057 s (CO), 2033 s (CO), 2027 s (CO).

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3890$ w, 2923 w, 2849 w, 2101 s (CO), 2079 vs (CO), 2051 vs (CO), 2012 vs (CO), 1956 vs (CO), 1652 w, 1449 m,

1415 m, 1292 s, 1257 m, 1187 w, 1156 m, 1134 m, 1125 w,
1077 m, 1055 m, 978 w, 813 m, 742 w, 679 m, 652 m, 621
m, 598 m, 569 s, 550 w, 535 w, 492 w, 474 w, 412 w, 373 w
[cm⁻¹]

MS (70 eV): m/z = 558 (7%, M⁺), 530 (3%, M⁺-CO), 502 (83%, M⁺-2CO),
474 (16%, M⁺-3CO), 446 (27%, M⁺-4CO), 418 (40%, M⁺-
5CO), 390 (100%, M⁺-6CO), 362 (75%, M⁺-7CO), 334 (70%,
M⁺-8CO), 306 (90%, M⁺-9CO)

C₁₄H₂F₄O₉Fe₃ (557.70 g mol⁻¹): ber.: 30.15 %C, 0.36 %H; gef.: 30.71 %C, 1.26 %H

Aus der 2. Fraktion können ebenfalls durch Kristallisation aus n-Pentan bei -30°C
50 mg (0.09 mmol) **Octacarbonyl-m₃-(fluormethylidin)-m-(h¹:h¹:h¹-1,3-difluor-2-
fluormethylpropan-1,2,3-triyl)triseisen (22)** isoliert werden. Dies entspricht 6.00%
der Theorie. Die grünen Kristalle schmelzen bei 136°C.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 5.17 (2H, td, ²J_{HF} = 50.3 Hz, ⁴J_{HF} = 1.8 Hz; CH₂F) [ppm]

¹⁹F-NMR (CDCl₃): δ = 93.62 (1F, s, μ₃-CF), -18.42 (2F, s, C-CF), -200.93 (1F, t,
²J_{HF} = 50.3 Hz; CH₂F) [ppm]

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2973 w, 2097 s (CO), 2043 vs (CO), 2013 s (CO), 1463
w, 1427 w, 1389 s, 1368 m, 1262 w, 1239 m, 1167 s, 1128
vs, 1034 s, 1034 s, 1010 s, 994 m, 915 m, 715 m, 699 m,
663 s, 613 s, 594 vs, 573 s, 528 s, 497 m, 448 m, 431 m,
408 m, 382 w, 318 w, 295 w [cm⁻¹]

IR (n-Pentan): $\tilde{\nu}$ = 2097 w (CO), 2054 vs (CO), 2036 m (CO), 2021 m (CO)
[cm⁻¹]

MS (70 eV): m/z = 530 (23%, M⁺), 502 (60%, M⁺-CO), 474 (29%, M⁺-
2CO), 446 (32%, M⁺-3CO), 418 (31%, M⁺-4CO), 390 (23%,
M⁺-5CO), 362 (12%, M⁺-6CO), 334 (27%, M⁺-7CO), 306
(51%, M⁺-8CO)

C₁₃H₂F₄O₈Fe₃ (529.69 g mol⁻¹): ber.: 29.48 %C, 0.4 %H; gef.: 29.54 %C, 0.83 %H