

Über Metalltrifluorophosphin-Komplexe, XXXVIII¹⁾

Zur Kenntnis von (π -Dien)tris(trifluorophosphin)eisen(0)-Komplexen

Thomas Kruck*, Lothar Knoll und Joachim Laufenberg

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität zu Köln,
D-5000 Köln-41, Haedenkampstraße 2

Eingegangen am 23. Oktober 1972

Die photochemische Reaktion konjugierter Diene (1'–13') mit Pentakis(trifluorophosphin)eisen(0) in Äther führt zu luftstabilen, sublimierbaren Komplexen des Typs (π -Dien)tris(trifluorophosphin)eisen(0) (1–13). Ihre $^1\text{H-NMR}$ -, IR- und Massenspektren werden diskutiert.

Metaltrifluorophosphine Complexes, XXXVIII¹⁾

On the Knowledge of (π -Diene)tris(trifluorophosphine)iron(0) Complexes

The photochemical reaction between conjugated dienes 1'–13' and Pentakis(trifluorophosphine)iron(0) in ether solution yields (π -diene)tris(trifluorophosphine)iron(0) complexes. They are airstable and sublimable. Their $^1\text{H-n.m.r.-}$, i.r.- and mass spectra are discussed.

Syntheseverfahren

Auf dem Wege zur Darstellung des (π -Cyclopentadienyl)bis(trifluorophosphin)eisenhydrids konnte als erster Vertreter der (π -Dien)tris(trifluorophosphin)eisen(0)-Komplexe das Cyclopentadienderivat (π -C₅H₆)Fe(PF₃)₃ isoliert werden²⁾. Außerdem wurden Verbindungen des Typs (π -Dien)Fe(CO)_{3-x}(PF₃)_x durch sukzessiven CO/PF₃-Austausch dargestellt und spektroskopisch untersucht³⁾.

In der vorliegenden Arbeit gelang es, durch UV-Bestrahlung ätherischer Lösungen von Pentakis(trifluorophosphin)eisen(0) und verschiedenen offenkettigen (1'–9') und ringförmigen (10'–13') Dienen eine Reihe weiterer (π -Dien)tris(trifluorophosphin)eisen(0)-Komplexe darzustellen.

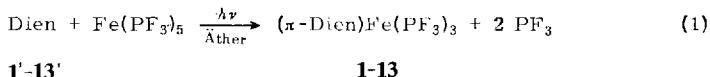
Bei einigen Umsetzungen treten als Nebenprodukte die monosubstituierten Zwischenstufen (π -Dien)Fe(PF₃)₄ auf, die sich im Rohprodukt $^1\text{H-NMR}$ - und massenspektroskopisch nachweisen ließen, sich aber bei der Aufarbeitung zersetzen und noch nicht isoliert werden konnten. Bemerkenswert ist ferner das Ausbleiben der Umsetzung gemäß Gl. (1) mit halogenierten Dienen, wobei statt der gewünschten Dienkomplexe intensiv rote und offensichtlich halogenverbrückte Mehrkernkomplexe des Eisens entstehen⁴⁾. Überdies konnten bei unserem photochemischen Verfahren in keinem Fall eine Verschiebung der Doppelbindung oder eine *cis-trans*-Isomerisierung im Dien-Liganden festgestellt werden, wie sie bei analogen Reaktionen mit Eisen-

¹⁾ XXXVII. Mitteil.: Th. Kruck, G. Sylvester und J.-P. Kunau, Z. Naturforsch., im Druck.

²⁾ Th. Kruck und L. Knoll, Chem. Ber. 105, 3783 (1972).

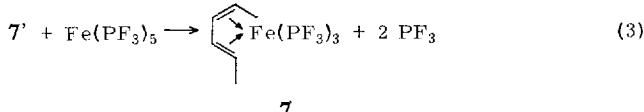
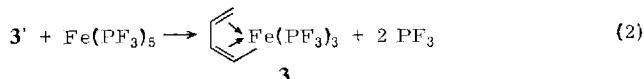
³⁾ J. D. Warren und R. J. Clark, Inorg. Chem. 9, 373 (1970).

⁴⁾ Th. Kruck und R. Kobelt, unveröffentlicht.



Dien		Dien	
1'	Butadien	8'	2,4-Dimethyl-1,3-pentadien
2'	Isopren	9'	Sorbinsäure-methylester
3'	cis -1,3-Pentadien	10'	1,3-Cyclohexadien
4'	trans -1,3-Pentadien	11'	1,3-Cycloheptadien
5'	2,3-Dimethylbutadien	12'	1,3-Cyclooctadien
6'	trans, trans-2,4-Hexadien	13'	Norbornadien
7'	cis, trans-2,4-Hexadien		

pentacarbonyl, die allerdings thermisch induziert wurden, üblich sind⁵⁾. Somit sind π -gebundene Dienderivate von $\text{Fe}(\text{PF}_3)_5$ mit antiständigen Alkylgruppen auf diesem Wege zugänglich:



Diskussion der IR-Spektren

Die IR-Spektren (Tab. 1) im Bereich der P—F-Valenz- und -Knickschwingungen zeigen die für eine verzerrte C_{3v} -Symmetrie erwartete Bandenzahl. Sie weisen übereinstimmend zwei scharfe, starke bis sehr starke Banden bei 930—921 und ca. 850 cm^{-1} auf, während zwischen 920 und 850 cm^{-1} mehrere, teils als Schultern angedeutete Absorptionen auftreten. Die beiden Knickschwingungen bei 550—530 cm^{-1} scheinen für die beschriebenen (π -Dien)tris(trifluorphosphin)eisen(0)-Komplexe charakteristisch zu sein.

Darüber hinaus kann den IR-Spektren (vgl. experimenteller Teil) entnommen werden, daß die C—H-Valenzschwingungsfrequenzen (C=C—H) gegenüber denen der unkoordinierten Diene um durchschnittlich 60 cm^{-1} zu kleineren Wellenzahlen, die C=C-Valenzschwingungsfrequenzen bis in den Bereich von 1420—1515 cm^{-1} verschoben werden. Dieser Befund spricht für eine Minderung der Bindungsordnung der C=C-Doppelbindung entweder durch einen starken Donorcharakter der π -Bindung oder durch eine starke Rückbindung vom Eisen in die antibindenden Orbitale des Dienystems.

⁵⁾ G. F. Emerson, J. E. Mahler, R. Kochhar und R. Pettit, J. Am. Chem. Soc. **86**, 3620 (1964).

Tab. 1. P—F-Valenz- und -Knickschwingungen von Komplexen des Typs (π -Dien)Fe(PF₃)₃ (Gasaufnahmen)

Komplex	ν_{PF} [cm ⁻¹]	δ_{PF} [cm ⁻¹]
1	928 sst ^{a)} , 918 Sch, 915 Sch, 881 sst, 879 Sch, 875 Sch, 854 st	550 m, 533 st
2	925 sst, 910 st, 881 st, 875 Sch, 857 st	538 st
3	923 sst, 905 st, 896 st, 879 sst, 873 Sch, 868 Sch, 850 sst	548 st, 529 sst 506 m
4	925 sst, 905 m, 880 sst, 874 Sch, 849 sst	547 st, 532 sst
5	921 sst, 878 sst, 870 Sch, 864 sst, 851 sst	544 Sch, 533 st
6	924 sst, 896 m, 879 sst, 876 Sch, 870 Sch, 848 sst	550 st, 529 st, 536 Sch
7	930 sst, 916 st, 884 sst, 878 Sch, 856 sst	551 Sch, 542 st, 533 Sch
8	926 sst, 882 Sch, 872 st, 857 Sch, 851 st	548 st, 535 st
9	923 sst, 911 Sch, 878 sst, 850 sst, 829 sst	547 st, 524 st, 531 Sch
10a^{b)}	928 sst, 880 st, 876 Sch, 872 Sch, 862 st	551 m, 532 Sch, 526 st
10	924 sst, 901 m, 879 sst, 870 Sch, 868 Sch, 851 sst	544 Sch, 535 st
11	922 sst, 878 st, 865 st, br, 848 st	545 st, 528 st, 522 Sch
12	924 sst, 896 m, 881 st, 874 st, 868 Sch, 850 st	546 m, 533 st
13	930 sst, 910 m, 882 Sch, 871 st, 850 sst	545 Sch, 537 st

^{a)} Intensitäten: sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, sw = schwach, ssw = sehr schwach, Sch = Schulter, br = breit.

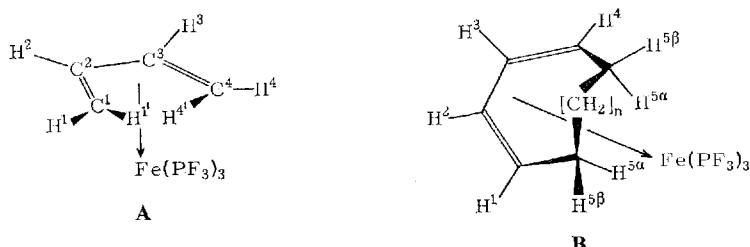
Diskussion der ¹H-NMR-Spektren⁷⁾

Das ¹H-NMR-Spektrum der Stammverbindung (π -Butadien)tris(trifluorphosphin)eisen(0) (**1**) weist drei komplexe Signale bei τ 5.14, 8.32 und 10.09 im Verhältnis 1:1:1 auf. Sie werden den Protonen H²/H³, H¹/H⁴ bzw. H^{1'}/H^{4'} zugeschrieben. Wie aus Tab. 2 ersichtlich, bewirkt die Substitution von H-Atomen im Dienliganden durch Methylgruppen eine mehr oder weniger starke Verschiebung der verbleibenden Protonenresonanzen zu niedrigerem Feld gegenüber denen von **1**: besonders auffallend ist die sehr starke paramagnetische Verschiebung der Resonanz des inneren Protons H^{4'} um bis zu 2.6 τ -Einheiten, wenn das Proton H^{1'} durch eine Methylgruppe ersetzt wird. Die Resonanz des zur Methylgruppe geminal stehenden Protons wird gleichbleibend um ca. τ 0.85 zu tieferem Feld verschoben. Bei den cyclischen Dienliganden scheint die Abschirmung der Protonen H¹ und H⁴ mit steigender Ringgröße abzunehmen.

Die den P-entkoppelten Spektren entnommenen Kopplungskonstanten (infolge paramagnetischer Verunreinigungen war es nicht möglich, von **13** ein aufgelöstes Spektrum zu erhalten) haben bei allen Verbindungen ähnliche Werte: $J_{1,2}$, $J_{2,3}$ = ca. 4.8 Hz; $J_{2,1'} =$ ca. 8—9 Hz; $J_{1,1'} =$ ca. 3 Hz; $J_{CH_3,H^1} =$ ca. 6 Hz. Die Kopp-

^{b)} Über die Verbindung (π -C₅H₆)Fe(PF₃)₃ (**10a**) wurde an anderer Stelle²⁾ berichtet.

⁷⁾ Für die Aufnahme der Spektren danken wir Herrn Dipl.-Chem. H. Sandmann.

Tab. 2. ^1H -NMR-Spektren von (π -Dien)Fe(PF_3)₃-Komplexen (τ -Werte)

	H ¹	H ⁴	H ^{1'}	H ^{4'}	H ²	H ³	H ⁵	H ⁿ
1	8.32	8.32	10.09	10.09	5.14	5.14	—	—
2	8.21	8.54	9.91	10.31	M 8.03	5.12	—	—
3	7.46	8.18	M 9.13	8.66	5.14	5.14	—	—
4	M 8.73 ^{a)}	8.43	9.23	10.18	5.32	5.32	—	—
5	8.22	8.22	10.10	10.10	M 8.04	M 8.04	—	—
7	7.50	M 8.57	M 9.01	7.50	5.18	5.18	—	—
8	8.35	M 8.50	8.70	M 8.94	M 8.04	5.10	—	—
9	M 8.78	M' 6.47 ^{b)}	9.28	9.23	5.25	4.26	—	—
10a^{c)}	7.31	7.31	—	—	4.83	4.83	7.35 β 8.04 α	—
10	6.91	6.91	—	—	5.23	5.23	8.42 α 8.67 β	—
11	6.98	6.98	—	—	5.29	5.29	8.23	8.81
12	6.66	6.66	—	—	5.23	5.23	8.03	8.82

^{a)} M = Methyl; ^{b)} M' = Methylgruppe der Esterfunktion.

lungskonstanten der *cis*- bzw. *trans*-Wasserstoffatome sind gegenüber denen der ungebundenen Liganden stark vermindert, während die der geminalen Wasserstoffatome vergrößert sind. Beides spricht dafür, daß bei der Koordination eine Verdrillung der endständigen CH₂-Gruppen aus der Dien-Ebene erfolgt, wodurch den Atomen C¹ und C⁴ ein gewisser sp³-Charakter zukommt. MO-theoretisch läßt sich dieser Sachverhalt durch die Überlappung des ersten antibindenden Orbitals $\psi(\text{B}_2(2)) = 0.60\Phi_1 - 0.37\Phi_2 - 0.37\Phi_3 + 0.60\Phi_4$ mit den symmetriegerechten Eisenorbitalen beschreiben⁸⁾. Um eine Maximierung dieser Bindung zu erreichen, wird der positive Orbitallappen der B₂(2)-Funktion nach innen verdrillt, womit an den C-Atomen C¹ und C⁴ ein sp³-Charakter vorgetäuscht wird. Je größer die Rückbindung zum Dienliganden ist, umso stärker gewinnt das Orbital $\psi(\text{B}_2(2))$ an Bedeutung.

Diskussion der Massenspektren⁹⁾

Die Massenspektren (20 und 70 eV) von **1–13** zeigen die Molekülpeaks (π -Dien)Fe(PF_3)₃⁺, alle Zerfallsprodukte (π -Dien)Fe(PF_3)_{3-n}⁺ (n = 1, 2, 3) sowie mit geringer relativer Intensität die durch Fluorabspaltung gebildeten Ionen [(π -Dien)Fe(PF_3)_{3-n} –

⁸⁾ R. Mason, Nature [London] **217**, 543 (1968).

⁹⁾ Für die Aufnahme der Spektren danken wir Herrn Dipl.-Chem. H. Vilter.

F_n^+ ($n = 0, 1, 2$). Die Fluorabspaltung wird meist erst bei $n = 1$ beobachtet und bei $n = 2$ wesentlich. Durch die sukzessive Abspaltung der PF_3 -Gruppen werden die Akzeptorbindungen der verbleibenden PF_3 -Gruppen zum Zentralmetall stärker und demzufolge der π -Bindungsanteil der P—F-Bindung schwächer. Somit kann nun die Fluorabspaltung in Konkurrenz zur PF_3 -Abspaltung treten.

a) Offenkettige Dienliganden

Mit zunehmender Abspaltung von PF_3 -Liganden werden an die Bindung zwischen dem organischen Liganden und dem Eisen höhere Anforderungen gestellt, denn zur Bildung stabiler PF_3 -Abspaltprodukte ist ein starkes Dien-Donor-Vermögen erforderlich. Die Beziehung D sollte demnach mit steigender Donorstärke des Dienst zu kleineren Werten tendieren:

$$D = \frac{(\text{Dien})\text{Fe}(\text{PF}_3)_3^+ + (\text{Dien})\text{Fe}(\text{PF}_3)_2^+}{(\text{Dien})\text{Fe}(\text{PF}_3)^+ + (\text{Dien})\text{Fe}^+}$$

Komplex	1	5	2	4	3	8	6
D	0.63	0.60	0.41	0.30	0.26	0.22	0.21

Daraus leitet sich ab, daß Diene mit endständigen Methylgruppen — und hier *anti*-ständigen stärker als *syn*-ständigen Gruppen (vgl. Tab. 2, A) — zu einer stärkeren Donorbindung fähig sind. Das Verhältnis D impliziert jedoch nicht nur, daß eine starke Donor-Eisen-Bindung bevorzugt die Ionen $(\text{Dien})\text{Fe}(\text{PF}_3)^+$ und $(\text{Dien})\text{Fe}^+$ stabilisiert, sondern auch, daß eine sterische Destabilisierung der stärker PF_3 -haltigen Ionen gegenüber den Abbauprodukten durch mehrmals methylsubstituierte Diene hervorgerufen werden kann. Somit ist die Tatsache erklärlich, daß für *cis*- und 2,4-Diene stets eine größere Donorstärke gefunden wird als für *trans*- bzw. 1,3-Diene.

Diese Vermutung kann wie folgt erhärtet werden: Die Fluorabspaltungsreaktionen treten stets in Konkurrenz mit der Abspaltung von Trifluorphosphin. Dies trifft in umso stärkerem Maße zu, je größer das Donorvermögen des organischen Liganden ist, da dadurch die Fe—P-Bindung bei gleichzeitiger Schwächung der P—F-Bindung verstärkt wird. Die Berechnung der Verhältnisse F_n , die mit zunehmender Donorstärke des Dienst größer werden sollten, läßt tatsächlich den Schluß zu, daß eine sterische Hinderung vorliegt (die Massenspektren der Komplexe **9** und **8** zeigen nicht nur die Abspaltung von Fluor, sondern auch die von HF und konnten daher nicht in den Vergleich einbezogen werden).

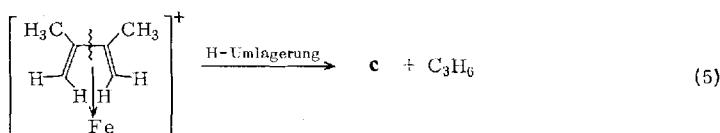
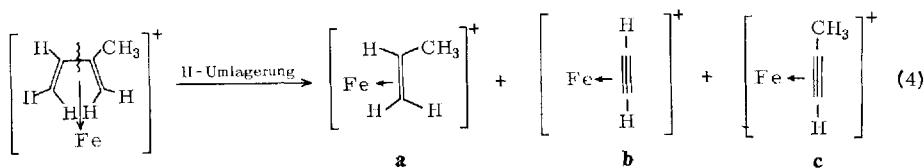
$$F_n = \frac{[(\text{Dien})\text{Fe}(\text{PF}_3)_{3-n}-\text{F}]^+}{(\text{Dien})\text{Fe}(\text{PF}_3)_{3-n}^+}$$

$F_{n=0}$	2 0.080	1 0.047	5 0.022	4 0.014	3 0.012	6 0.0	7 0.0
$F_{n=1}$	1 0.66	2 0.39	6 0.29	5 0.22	3 0.16	4 0.14	7 0.12
$F_{n=2}$	4 0.26	3 0.22	6 0.21	7 0.20	5 0.10	2 0.10	1 0.10

Während die Werte $F_{n=0}$ für die Spektren von **1** und **2**, deren Dienliganden nur eine geringe sterische Hinderung ausüben, einer großen Donorstärke von **1a** und **2a** entsprechen, kommt den Liganden **6a** und **7a** die geringste Donorstärke zu. Dies

wird verständlich, wenn infolge der an den Atomen C¹ und C⁴ (Tab. 2, Formel A) gebundenen Methylgruppen tatsächlich eine sterische Behinderung der Fe(PF₃)₃-Gruppe durch die Liganden **6a** und **7a** stattfindet und somit eine maximale Überlappung der π -Orbitale der Diene mit den Eisenorbitalen verhindert wird. Sind die Diene jedoch infolge der Abspaltung von zwei PF₃-Gruppen nur an eine Fe(PF₃)-Gruppe koordiniert, fällt diese sterische Hinderung weitgehend fort, so daß die Werte $F_{n=2}$ den aus dem Verhältnis D berechneten Donorstärken angeglichen werden.

Der Zerfall des organischen Liganden wird erst beim Ion (π -Dien)Fe⁺ beobachtbar. Hierbei sind folgende Reaktionen hervorzuheben, bei denen die Bruchstücke C₃H₆Fe⁺, C₃H₄Fe⁺, C₂H₃Fe⁺ und C₂H₂Fe⁺ entstehen:



Bei den Hexadien- und Heptadienkomplexen entstehen vornehmlich Bruchstücke, die sich nach der Reaktion (5) ableiten lassen, während die Pentadienderivate nach Reaktion (4) zerfallen.

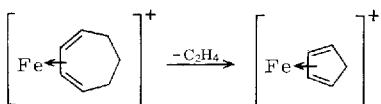
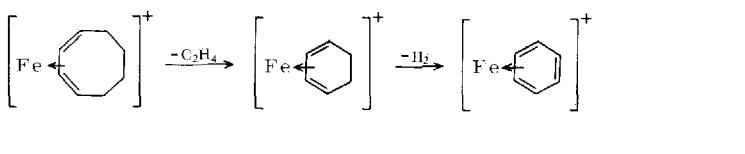
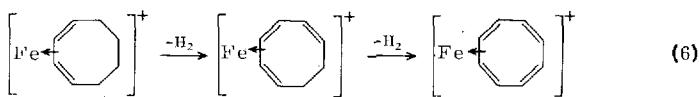
Tab. 3. Relative Intensitäten der aus Rkt. (4) und (5) resultierenden Ionen im 70-eV-Spektrum

(π -Dien)Fe(PF ₃) ₃	a	b	c	C ₂ H ₃ Fe ⁺
1	—	10.7	—	12.9
2	10.1	14.4	10.6	4.5
3	7.8	11.0	3.8	2.4
4	7.4	10.5	3.5	2.5
5	1.2	—	8.6	—
6	—	—	24.4	1.0
7	—	—	25.3	4.2
8	—	—	37.2	—
9	—	—	12.5	—

Das Ion C₂H₃Fe⁺ leitet sich durch Spaltung der Bindung C²—C³ (vgl. Tab. 2, A) ohne Wasserstoffwanderung ab. Das Massenspektrum von **9** zeigt neben dem normalen Zerfallschema die Ionen [(π -Dien)Fe(PF₃)_{3-n}—CH₂O]⁺, [(π -Dien)Fe(PF₃)_{3-n}—CH₃O]⁺ (n = 0, 1, 2, 3) und [(π -Dien)Fe—CO]⁺.

b) Cyclische Dienliganden

Der Abbau der cyclischen Dienliganden beim Ion $(\pi\text{-Dien})\text{Fe}^+$ beschränkt sich im wesentlichen auf die Abspaltung von Wasserstoffmolekülen unter Bildung höherungesättigter Spezies (Gl. 6), sowie auf Ringverengungs- bzw. Anti-Diels-Alder-Reaktionen, die wiederum zu ungesättigten, koordinationsfähigen Polyenen führen (Gl. 7). Diese Reaktionen werden wiederholt durch das Auftreten metastabiler Peaks erhärtet.



Dem Ministerium für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen und der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeiten, der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen, für die Ausführung der Elementaranalysen.

Experimenteller Teil

Die Versuche wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in einer N_2 -Atmosphäre durchgeführt. Als UV-Lampe diente der Hg-Hochdruckbrenner der Quarzlampen-GmbH, Hanau. Die IR-Spektren wurden an dem Gerät Beckman IR 10 (Schichtdicke der Gaszelle = 10 cm) registriert. Die Aufnahme der ^1H -NMR-Spektren erfolgte in benzolischer Lösung an dem Hochauflösung-Kernresonanz-Spektrometer Varian A-60 der Fa. Varian Ass.; Standard TMS (extern). Als Massenspektrometer diente das Gerät Atlas-CH 4 mit TO 4 Ionenquelle und Rheniumkathode.

Darstellung der $(\pi\text{-Dien})\text{tris}(\text{trifluorphosphin})\text{eisen(0)-Komplexe}, (\pi\text{-Dien})\text{Fe}(\text{PF}_3)_3\text{(1--13)}$:

8.0 g (16.0 mmol) $\text{Fe}(\text{PF}_3)_5$ und 16.0 mmol des betreffenden *Diens* **1'**–**13'** werden in 40 ml Äther 3–4 h unter Wasserkühlung in einer Laborglasapparatur von außen belichtet. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels und der überschüssigen Reaktanden bei 0° i. Öl-pumpenvak. bleibt ein gelbes bis rotes Öl (Rohprodukt) zurück, aus dem durch Chromato-

Tab. 4. Eigenschaften und Analysergebnisse der Komplexe (π -Dien)Fe(PF₃)₃

(π -Dien)Fe(trifluorophosphin)iesen(0)	% Ausb.	Schmp.	Zers.-P.	Mol.-Masse	Fe	C	H	P	F	Analysen
(π -Butadien)- 1	FeC ₄ H ₆ F ₉ P ₃	22.4	118—119°	—	Ber. 373.9 Gef. 374a)	14.94 14.8	12.84 12.9	1.62 2.0	24.86 24.6	45.74
(π -Isopren)- 2	FeC ₅ H ₈ F ₉ P ₃	28.0	84—86°	160°	Ber. 387.9 Gef. 388	14.66 14.3	15.48 15.2	2.08 2.4	23.95 23.8	44.09
(π -cis-1,3-Pentadien)- 3	FeC ₅ H ₈ F ₉ P ₃	15.0	55—58°	175°	Ber. 387.9 Gef. 388	14.66 14.6	15.48 14.7	2.08 1.9	23.95 23.8	44.09
(π -trans-1,3-Pentadien)- 4	FeC ₅ H ₈ F ₉ P ₃	11.0	97—98°	125°	Ber. 387.9 Gef. 388	14.66 14.6	15.48 16.8	2.08 2.1	23.95 24.0	44.09
(π -2,3-Dimethylbutadien)- 5	FeC ₆ H ₁₀ F ₉ P ₃	7.0	88—89°	200°	Ber. 401.8 Gef. 402	13.89 14.1	17.93 18.6	2.51 2.8	23.12 23.4	42.55
(π -trans,trans-2,4-Hexadien)- 6	FeC ₆ H ₁₀ F ₉ P ₃	15.0	34—35°	—	Ber. 401.8 Gef. 402	13.89 14.0	17.93 18.1	2.51 2.7	23.12 23.4	42.55
(π -cis,trans-2,4-Hexadien)- 7	FeC ₆ H ₁₀ F ₉ P ₃	12.1	106°	110°	Ber. 401.8 Gef. 402	13.89 14.1	17.93 18.0	2.51 2.7	23.12 23.0	42.55
(π -2,4-Dimethyl-1,3-pentadien)- 8	FeC ₇ H ₁₂ F ₉ P ₃	27.0	116—119°	180°	Ber. 415.9 Gef. 416	13.43 12.8	20.21 23.0	2.90 3.0	22.34 21.1	41.11
(π -Sorbitinsäure-methylester)- 9	FeC ₇ H ₁₀ F ₉ O ₂ P ₃	31.0	42—44°	235°	Ber. 445.9 Gef. 446	12.52 12.4	18.85 18.6	2.26 2.0	20.84 21.0	—
(π -1,3-Cyclohexadien)- 10	FeC ₆ H ₈ F ₉ P ₃	30.0	102°	—	Ber. 399.9 Gef. 400	13.91 14.1	18.02 18.4	2.01 2.2	23.24 23.3	42.77
(π -1,3-Cycloheptadien)- 11	FeC ₇ H ₁₀ F ₉ P ₃	15.0	34—35°	200°	Ber. 413.9 Gef. 414	13.47 13.5	20.31 20.5	2.41 2.1	22.45 22.8	41.31
(π -1,3-Cyclooctadien)- 12	FeC ₈ H ₁₂ F ₉ P ₃	32.0	31°	153°	Ber. 428.0 Gef. 428	13.05 13.0	22.45 22.6	2.80 2.7	21.71 21.2	40.2
(π -Norbornadien)- 13	FeC ₇ H ₈ F ₉ P ₃	10.0	52—53°	170°	Ber. 411.9 Gef. 412	13.56 14.0	20.41 20.8	1.96 2.2	22.56 22.9	41.51

a) Stets massenspektroskopisch.

graphieren an Silicagel (neutral) in Pentan und anschließendes Sublimieren die gewünschten Komplexe isoliert werden können. Vollständiges Abtrennen der Nebenprodukte wird durch mehrmaliges Wiederholen der Chromatographic erreicht, wodurch allerdings die Ausbeute an reinem Produkt erheblich verringert wird. Die Komplexe **1**–**13** fallen als gelbe, wachsartige und luftstabile Kristalle an, mit Sublimationspunkten zwischen 30 und 60°/10⁻² Torr.

IR (cm^{-1}) (Hexachlorbutadien- bzw. Nujolfilm):

1: 3066 (sw), 3055 (sw), 3014 (sw), 1487 (m), 1473 (Sch), 1446 (sw), 1373 (sw), 1218 (sw), 1200 (sw), 1047 (m), 978 (m); 671 (m), 461 (m), 455 (Sch), 440 (m).

2: 3052 (ssw), 3002 (sw), 2985 (sw), 2943 (sw), 2922 (sw), 1490 (m), 1473 (sw), 1437 (m), 1391 (m), 1070 (sw), 1041 (m).

3: 3038 (sw), 3026 (m), 2964 (sw), 2936 (sw), 2916 (sw), 1489 (sw), 1449 (sw), 1421 (sw), 1386 (m), 1216 (sw), 1178 (sw), 1060 (sw), 1039 (sw), 994 (sw), 981 (sw), 729 (m), 714 (m), 615 (sw), 589 (sw), 471 (sw), 452 (m), 432 (m).

4: 3049 (sw), 3020 (m), 2990 (m), 2972 (m), 2920 (m), 2880 (sw), 1495 (m), 1464 (Sch), 1455 (m), 1418 (sw), 1389 (m), 1222 (sw), 1175 (sw), 1061 (sw), 1039 (m), 999 (sw), 977 (sw), 670 (m), 501 (m), 468 (sw), 441 (sw).

5: 3054 (sw), 3004 (Sch), 2994 (m), 2976 (Sch), 2922 (m), 2900 (Sch), 2871 (sw), 1481 (m), 1463 (m), 1451 (m), 1441 (m), 1384 (m), 1267 (m), 1033 (m), 993 (m), 980 (m), 956 (m), 804 (sw), 742 (ssw), 486 (m), 445 (m), 429 (m), 390 (m), 366 (m).

6: 3026 (sw), 2990 (m), 2970 (m), 2945 (Sch), 2922 (m), 2915 (m), 1454 (m), 1387 (m), 1296 (ssw), 1262 (sw), 1235 (ssw), 1190 (m), 1055 (m), 1037 (m), 679 (sw), 474 (sw), 424 (sw), 397 (m), 384 (m).

7: 3028 (Sch), 3002 (sw), 2956 (m), 2922 (m), 2902 (Sch), 2865 (m), 1456 (m), 1425 (sw), 1405 (sw), 1386 (m), 1229 (sw), 1128 (sw), 1092 (sw), 1038 (m), 717 (sw), 586 (sw), 460 (sw), 424 (m), 403 (m), 395 (m).

8: 3014 (sw), 2989 (sw), 2958 (m), 2914 (m), 2874 (m), 1462 (Sch), 1447 (m), 1391 (sw), 1384 (m), 1376 (sw), 1253 (ssw), 1137 (ssw), 1077 (m), 1033 (sw), 962 (sw), 725 (sw), 595 (ssw), 467 (sw), 417 (Sch), 403 (m), 379 (m).

9: 3034 (sw), 3006 (sw), 2955 (m), 2920 (Sch), 2871 (ssw), 2847 (ssw), 1727 (st, br), 1719 (Sch), 1503 (m), 1467 (m), 1449 (m), 1439 (m), 1387 (sw), 1348 (m), 1306 (m), 1268 (m), 1180 (sw), 1130 (m), 1078 (m), 1037 (m), 1016 (sw), 640 (sw), 618 (sw), 483 (m), 449 (sw), 420 (m), 397 (m).

10: 3036 (sw), 3013 (sw), 2956 (sw), 2936 (Sch), 2909 (sw), 2891 (sw), 2860 (m), 1471 (sw), 1441 (sw), 1430 (sw), 1401 (sw), 1336 (m), 1317 (ssw), 1265 (sw), 1239 (sw), 1182 (m), 1120 (ssw), 1074 (ssw), 1031 (sw), 1013 (sw), 646 (sw), 579 (m), 506 (m), 451 (m), 438 (m), 418 (m).

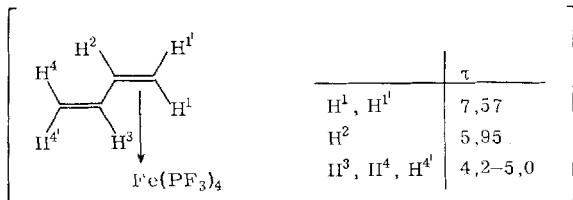
11: 3028 (ssw), 2993 (ssw), 2943 (Sch), 2931 (m), 2872 (sw), 2853 (sw), 1464 (ssw), 1452 (m), 1445 (m), 1434 (sw), 1410 (sw), 1374 (ssw), 1348 (sw), 1341 (sw), 1263 (ssw), 1227 (ssw), 1200 (ssw), 1165 (sw), 1098 (sw), 1061 (sw), 1008 (ssw), 963 (sw), 622 (sw), 504 (sw), 441 (m), 415 (sw).

12: 3026 (Sch), 2956 (Sch), 2941 (m), 2916 (Sch), 2873 (sw), 1497 (m), 1464 (m), 1446 (sw), 1430 (sw), 1401 (sw), 1376 (sw), 1357 (sw), 1339 (sw), 1330 (sw), 1278 (ssw), 1264 (ssw), 1228 (ssw), 1113 (sw), 1071 (m), 1018 (sw), 751 (sw), 726 (sw), 640 (sw), 597 (m), 498 (m), 438 (m), 429 (m), 413 (m), 395 (m), 369 (m).

13: 3093 (ssw), 3017 (sw), 2966 (sw), 2932 (sw), 2912 (sw), 2860 (ssw), 1440 (sw), 1391 (sw), 1311 (m), 1179 (m), 1042 (sw), 483 (sw), 459 (m), 434 (sw).

Die νPF - und δPF -Schwingungen sind in Tab. 1 aufgeführt.

Die *Rohprodukte* (vor dem vollständigen Abtrennen der Nebenprodukte) der Umsetzungen mit **1' – 8'** enthalten die *monosubstituierten Derivate* (π -Dien)Fe(PF₃)₄. Sie wurden anhand der Molekülpeaks im Massenspektrum identifiziert. Die ¹H-NMR-Spektren der Rohprodukte zeigen in jedem Fall die Signale der an der nichtkomplexierten Doppelbindung gebundenen Wasserstoffatome bei τ 4,1 – 5,0, während die Signale der übrigen Protonen meist von denen des Hauptproduktes überdeckt werden. Vollständig liegt das Spektrum von (π -Butadien)-Fe(PF₃)₄ vor:



[391/72]