

Über Metalltrifluorophosphin-Komplexe, XLI<sup>1)</sup>

## Über das Reaktionsverhalten von Pentakis(trifluorophosphin)-eisen(0) gegenüber aktivierten Monoolefinen

Thomas Kruck\* und Lothar Knoll

Institut für Anorganische Chemie der Universität Köln, D-5000 Köln-41, Haedenkampstr. 2

Eingegangen am 7. Juni 1973

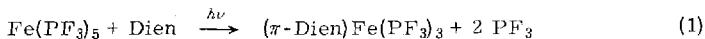
Die Reaktion zwischen  $\text{Fe}(\text{PF}_3)_5$  und Monoolefinen mit ungesättigten Substituenten führt zu Verbindungen des Typs  $(\pi\text{-Olefin})\text{Fe}(\text{PF}_3)_4$  (1–4) sowie im Falle einiger  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Ketoverbindungen zu den  $\pi$ -Heterodien-Komplexen  $(\pi\text{-Heterodien})\text{Fe}(\text{PF}_3)_3$  (5–7). Die IR- und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren sowie das Abbauverhalten im Massenspektrometer der Substitutionsprodukte werden diskutiert.

Metaltrifluorophosphine Complexes, XLI<sup>1)</sup>

## The Reactivity of Pentakis(trifluorophosphine)iron(0) against Activated Monoolefines

The reaction between  $\text{Fe}(\text{PF}_3)_5$  and monoolefines with unsaturated substituents yields compounds of the type  $(\pi\text{-olefine})\text{Fe}(\text{PF}_3)_4$  (1–4). In the case of some  $\alpha,\beta$ -unsaturated keto compounds the  $\pi$ -heterodiene complexes  $(\pi\text{-heterodiene})\text{Fe}(\text{PF}_3)_3$  (5–7) are obtained. The i. r. and  $^1\text{H}$  n.m.r. spectra and the fragmentation behaviour of the substitution products in the mass spectrometer are discussed.

Die photosensibilisierte Reaktion zwischen Pentakis(trifluorophosphin)eisen(0) und konjugierten Dienen führt nach Gl. (1) unter Substitution zweier  $\text{PF}_3$ -Liganden zu Komplexen des Typs  $(\pi\text{-Dien})\text{Fe}(\text{PF}_3)_3$ <sup>2)</sup>:



Die dabei intermediär auftretenden und spektroskopisch nachgewiesenen Verbindungen  $(\pi\text{-Dien})\text{Fe}(\text{PF}_3)_4$ , in denen nur eine Doppelbindung des Dien-Liganden am Eisen koordiniert ist, sind offenbar gegenüber den Endprodukten der Disubstitution instabil.

Nach den bisher entwickelten Vorstellungen über die Art der Olefin-Metall-Bindung<sup>3)</sup> und den in der Chemie der Metallcarbonylderivate gemachten Erfahrungen<sup>4)</sup> bilden die Übergangsmetalle der Oxidationsstufe Null stabile Komplexe vor allem mit solchen Olefinen, deren  $\pi$ -Molekülorbitale energetisch ausreichend tief liegen, um in wesentlichem Ausmaß zu einer  $\text{M}–\text{Olefin}-\pi$ -Rückbindung befähigt zu sein. Diese Bedingungen werden speziell von solchen Olefinen erfüllt, die elektronenziehende Substituenten ( $\text{CO}_2\text{R}$ ,  $\text{CN}$ ) an der  $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung enthalten.

<sup>1)</sup> XL. Mitteil.: Th. Kruck, G. Sylvester und I.-P. Kunau, Z. Naturforsch. **28B**, 38 (1973).

<sup>2)</sup> Th. Kruck, L. Knoll und J. Lauffenberg, Chem. Ber. **106**, 697 (1973).

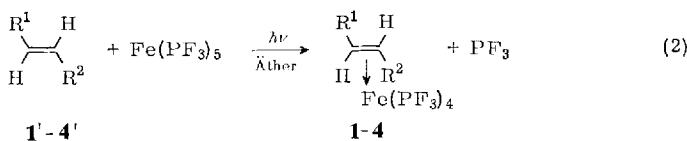
<sup>3)</sup> L. D. Pettit und D. S. Barnes, Fortschr. Chem. Forsch. **28**, 85 (1972); E. Weiss, K. Stark, J. E. Lancaster und H. D. Murdoch, Helv. Chim. Acta **46**, 288 (1963).

<sup>4)</sup> E. Koerner von Gustorf, M. C. Henry und D. J. McAdoo, Liebigs Ann. Chem. **707**, 190 (1967).

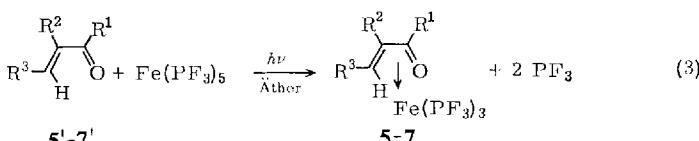
Es lag daher nahe, analog konfigurierte Monoolefin-Derivate eines Metall(0)trifluorphosphins darzustellen und ihre Eigenschaften zu untersuchen. Außerdem sollte geprüft werden, ob die thermische Zersetzungsreaktion der Substitutionsprodukte ( $\pi$ -Olefin)Fe(PF<sub>3</sub>)<sub>4</sub> — ähnlich wie bei den analogen Verbindungen ( $\pi$ -Olefin)Fe(CO)<sub>4</sub><sup>5)</sup> — zu homogenen mehrkernigen Trifluorphosphinkomplexen des Eisens führt, deren Synthese bisher noch nicht gelungen ist.

### Präparative Ergebnisse

Die mehrstündige UV-Bestrahlung ätherischer Lösungen von Pentakis(trifluorphosphin)eisen(0) und der Olefine **1'**—**7'** in äquimolarem Verhältnis führt je nach dem eingesetzten Olefin zu zwei verschiedenen Produkten. Während von **1'**—**4'** gemäß Gl. (2) die erwarteten *Monosubstitutionsprodukte* des Typs ( $\pi$ -Olefin)Fe(PF<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (**1**—**4**) gebildet werden, vermögen unter den gleichen Reaktionsbedingungen die Carbonylfunktionen der  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonylverbindungen **5'**—**7'** eine weitere PF<sub>3</sub>-Gruppe zu substituieren (Gl. (3)), wobei die *Heterodien-Komplexe* **5**—**7** entstehen.



**1:** R<sup>1</sup> = CN, R<sup>2</sup> = H (Acrylnitril)  
**2:** R<sup>1</sup> = CN, R<sup>2</sup> = CH<sub>3</sub> (Crotonitril)  
**3:** R<sup>1</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R<sup>2</sup> = H (Styrol)  
**4:** R<sup>1</sup> = CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup> = H (Acrylsäure-methylester)



**5:** R<sup>1</sup> = OCH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup> = CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup> = H (Methacrylsäure-methylester)  
**6:** R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = H, R<sup>3</sup> = CH<sub>3</sub> (Crotonaldehyd)  
**7:** R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup> = H, R<sup>3</sup> = H (Methylvinylketon)

In der Reaktion gemäß Gl. (3) äußert sich die außerordentlich große Bildungstendenz der Fe(PF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Gruppierung. Bemerkenswert ist die unterschiedliche Reaktionsweise des Acrylsäure-methylesters **4'** und des Methacrylsäure-methylesters **5'**. Offensichtlich reicht die durch die Methylgruppe hervorgerufene Energieerhöhung des  $\pi$ -Orbitals der C=C-Doppelbindung in **5'** aus, um die Ligand-Eisen-Rückbindung und damit die Stabilität des Monooleinkomplexes herabzusetzen — ein Phänomen, das sich bei den analog konstituierten Pentacarbonyleisen-Derivaten<sup>6)</sup> durch eine weitaus größere Wärmeempfindlichkeit von ( $\pi$ -C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)Fe(CO)<sub>4</sub> verglichen mit ( $\pi$ -C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)Fe(CO)<sub>4</sub> bemerkbar macht. Während jedoch das erstere schon bei Raumtemper-

<sup>5)</sup> E. Koerner von Gustorf, M. C. Henry und C. DiPietro, Z. Naturforsch. **21B**, 42 (1966).

<sup>6)</sup> E. Koerner von Gustorf, M.-J. Jun und G. O. Schenck, Z. Naturforsch. **18B**, 503 (1963).

ratur unter Bildung von  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  den Olefinliganden eliminiert, stabilisiert sich das Trifluorophosphinanaloge, das sicher intermediär gebildet wird, unter Substitution einer weiteren  $\text{PF}_3$ -Gruppe zum  $\pi$ -Heterodien-Komplex **5**.

Die intensiv gelben *Monoolefin-Komplexe 1–4* (vgl. Tab. 1) sind bemerkenswert stabil gegenüber Luft; sie lassen sich unzersetzt sublimieren bzw. destillieren. Ihre erstaunliche thermische Beständigkeit wird auf die Tatsache zurückgeführt, daß die bei den analogen Eisencarbonylverbindungen,  $(\pi\text{-Olefin})\text{Fe}(\text{CO})_4$ , übliche Zersetzung in  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ <sup>5,6)</sup> bei  $\text{PF}_3$ -Komplexen des Eisens nach den bisherigen Erfahrungen unmöglich zu sein scheint. Sie zerfallen vielmehr bei den angegebenen Zers.-Punkten unter Metallabscheidung, so daß auch auf diesem Wege keine homogenen Mehrkernkomplexe von Eisen(0) mit Trifluorophosphin isoliert werden können.

Im Vergleich zu den Monosubstitutionsprodukten sind die *Heterodien-Komplexe 5, 7* und vor allem **6** empfindlicher gegenüber Luft, Feuchtigkeit und Wärme. Die rot- bis gelborangefärbten Flüssigkeiten sind aber noch i. Hochvak. unzersetzt destillierbar. Die für  $\text{PF}_3$ -Komplexe von Eisen(0) unerwartete Zersetzung findet wohl in der Reaktivität der Carbonylfunktion des Olefinliganden ihre Erklärung.

Tab. 1. Eigenschaften der Komplexe  $(\pi\text{-Olefin})\text{Fe}(\text{PF}_3)_4$  **1–4** und  $(\pi\text{-Heterodien})\text{Fe}(\text{PF}_3)_3$  **5–7**

	Farbe	Schmp.	Sdp./0.001 Torr	Zers.-P.
<b>1</b>	gelb	45–46°C	ca. 30°C <sup>a)</sup>	120°C
<b>2</b>	gelb	73–74°C	ca. 40°C <sup>a)</sup>	110°C
<b>3</b>	gelb	28–29°C	ca. 40°C	90°C
<b>4</b>	orange	ca. –5°C	ca. 25°C	120°C
<b>5</b>	rot	ca. 0°C	ca. 25°C	80°C
<b>6</b>	orange	ca. –15°C	ca. 25°C	120°C
<b>7</b>	gelb	ca. –20°C	ca. 25°C	60°C

<sup>a)</sup> Sublimationspunkt.

## Spektroskopische Untersuchungen

### a) $(\pi\text{-Olefin})\text{Fe}(\text{PF}_3)_4$ -Komplexe (1–4)

*Bigorgne*<sup>7)</sup> kommt anhand von IR- und Raman-Messungen am  $\text{COFe}(\text{PF}_3)_4$  zu dem Ergebnis, daß bei tiefen Temperaturen bzw. in kristallinem Zustand des Komplexes Kohlenmonoxid in der äquatorialen Position der trigonalen Bipyramide fixiert ist ( $C_{2v}$ -Symmetrie). Zu dem gleichen Ergebnis führten röntgenspektroskopische Untersuchungen am  $(\pi\text{-Acrylnitril})\text{Fe}(\text{CO})_4$ <sup>8)</sup>. Dagegen zeigen die bei Raumtemperatur durchgeführten Infrarotmessungen an  $\text{COFe}(\text{PF}_3)_4$ <sup>9)</sup> – es treten zwei CO-Valenzschwingungssysteme auf –, daß CO zu etwa gleichen Anteilen äquatorial ( $C_{2v}$ ) sowie axial ( $C_{3v}$ ) gebunden sein kann, was offenbar auf einen schnellen Positionswechsel, für den mehrere Mechanismen zur Verfügung stehen<sup>10)</sup>, zurückzuführen ist.

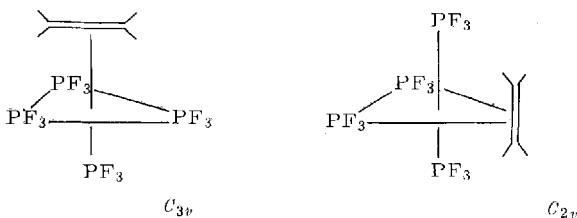
Die IR-Spektren der Monoolefinkomplexe  $(\pi\text{-Olefin})\text{Fe}(\text{PF}_3)_4$  **1–4** im Bereich der PF-Valenzschwingungen (s. Tab. 2) sind sehr kompliziert und lassen sich keiner

<sup>7)</sup> M. Bigorgne und J. B. P. D. Tripathi, *J. Mol. Struct.* **10**, 449 (1971).

<sup>8)</sup> A. R. Luxmoore und M. R. Truter, *Proc. Chem. Soc. (London)* **1961**, 466.

<sup>9)</sup> J. B. P. D. Tripathi und M. Bigorgne, *J. Organomet. Chem.* **9**, 307 (1967).

<sup>10)</sup> J. Ugi, D. Marquarding, H. Kensacek, P. Gillespie und F. Ramirez, *Accounts Chem. Res.* **4**, 288 (1971); P. Meakin, E. L. Muetterties und J. P. Jesson, *J. Amer. Chem. Soc.* **94**, 5271 (1972).



definierten Symmetriegruppe zuordnen. Bei  $C_{3v}$ -Symmetrie sollten 3  $A_1$ - und 4  $E$ -, bei  $C_{2v}$ -Symmetrie des Komplexes dagegen 4  $A_1$ -, 3  $B_1$ - und 3  $B_2$ -Banden auftreten. Der Habitus der PF-Valenzschwingungsbanden der Komplexe  $\text{COFe}(\text{PF}_3)_4$ <sup>9)</sup> und  $\text{CH}_3\text{Co}(\text{PF}_3)_4$ <sup>11)</sup> ist — trotz der Verschiedenartigkeit der Zweitliganden — nahezu gleich, womit auch für den Kobaltkomplex ein gleichzeitiges Vorliegen der  $C_{3v}$ - bzw.  $C_{2v}$ -Isomeren angenommen werden muß. Während die Banden der Komplexe **1**, **2** und **4** noch einen ähnlichen Habitus besitzen, weist das IR-Spektrum von **3** in demselben Bereich zunehmend starke Abweichungen auf. Dieser Befund kann mit einer zunehmenden Verringerung der Molekülsymmetrie infolge des voluminöseren und asymmetrischen Liganden erklärt werden. Andererseits ist nicht auszuschließen, daß die Veränderungen im PF-Valenzschwingungsbereich von einer Verschiebung des  $C_{3v}$ -/ $C_{2v}$ -Isomerenverhältnisses herrühren: Die PF<sub>3</sub>-Liganden können eine elektronische Belastung des Zentralmetalls dann besser ausgleichen, wenn der Donorligand äquatorial gebunden ist, womit im Falle des Styrolkomplexes **3** das bevorzugte Auftreten des  $C_{2v}$ -Isomeren erklärt werden könnte. Damit im Einklang steht die Tatsache, daß der Habitus der vPF-Banden von **8** (s. Tab. 2) — Pyridin ist ein starker Donor, verringert jedoch nicht sehr entscheidend die Symmetrie des Substitutionsproduktes — nahezu gleich dem des Komplexes **3** ist.

Tab. 2. P—F-Valenzfrequenzen ( $\text{cm}^{-1}$ ) der Komplexe ( $\pi$ -Olefin) $\text{Fe}(\text{PF}_3)_4$  (**1**—**4**) verglichen mit denen von  $\text{C}_5\text{H}_5\text{NFc}(\text{PF}_3)_4$  (**8**)<sup>12)</sup> und  $\text{COFe}(\text{PF}_3)_4$  (**9**)<sup>9)</sup> in der Gasphase

	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>8</b>	<b>9</b>
vPF	944 sta <sup>a)</sup> 903 sst 879 st 873 Sch 855 st 841 st	942 st 902 sst 894 Sch 878 st 872 Sch 855 st 840 sst	939 st 909 st 899 st 881 sst 875 Sch 867 Sch 862 Sch	940 st 931 Sch 904 sst 892 sst 857 st 843 sst 830 st	938 sst 901 st 894 st 866 st 856 sst 843 sst 830 st	950 st 920 sst 902 st 894 st 880 sw 870 sw 860 sst
δPF	545 st 523 sst	547 st 524 sst	533 m 522 m	541 m 525 st 522 Sch	546 sst 537 sst	537 m 519 sst

<sup>a)</sup> Intensitäten: sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, sw = schwach, ssw = sehr schwach, Sch = Schulter.

Die Entscheidung zugunsten einer der beiden Erklärungen kann jedoch anhand der IR-Spektren nicht getroffen werden.

Sollten sich Unterschiede im Donorvermögen der Olefinliganden (**1'**—**4'**) in der Lage der PF-Valenzschwingungsbanden bemerkbar machen, müßten Verschiebungen

<sup>11)</sup> Th. Kruck, G. Sylvester und J.-P. Kunau, Z. Anorg. Allg. Chem. **396**, 165 (1973).

wegen der großen Anzahl der  $\text{PF}_3$ -Gruppen relativ klein sein. Der Vergleich der Spektren von  $\text{C}_5\text{H}_5\text{NFe}(\text{PF}_3)_4$  (8)<sup>12)</sup> und  $\text{COFe}(\text{PF}_3)_4$  (9)<sup>9)</sup> (s. Tab. 2) mit denen der vorliegenden Olefinkomplexe zeigt, daß die Olefinliganden weitgehend als Donatoren anzusehen sind. Der Vergleich lehrt aber auch, daß vor allem die CN-substituierten Äthylenliganden 1' und 2' neben ihrem Donorvermögen beträchtliche  $\pi$ -Akzeptorfähigkeiten aufweisen.

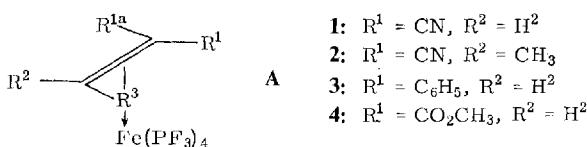
Erwartungsgemäß findet sich lediglich im Spektrum von 3 eine Absorption bei  $1600 \text{ cm}^{-1}$ , die der Valenzschwingung der freien  $\text{C}=\text{C}$ -Bindung des Aromaten zu kommt. Eine genaue Zuordnung der betreffenden Schwingungen der koordinierten olefinischen  $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindungen ist nicht mit Sicherheit zu treffen. Der Vergleich der sonst analogen Absorptionsbereiche der komplexe gebundenen mit denen der freien Liganden zeigt jedoch, daß beim Übergang von 1'-4' zu 1-4 die Banden bei ca.  $1640 \text{ cm}^{-1}$  verschwinden und neue Absorptionen bei ca.  $1480-1510 \text{ cm}^{-1}$  auftreten (3:  $1506$ , 4:  $1480 \text{ cm}^{-1}$ ). Die Koordination der  $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung bringt also eine langwellige Verschiebung der  $\text{C}=\text{C}$ -Valenzschwingungsfrequenz um ca.  $100-150 \text{ cm}^{-1}$  mit sich.

Die  $\text{C}=\text{O}$ -Valenzschwingung von 4 absorbiert bei  $1710 \text{ cm}^{-1}$ . Dies beweist, daß Acrylsäure-methylester im Komplex 4 im Gegensatz zum Methacrylsäure-methylester-Komplex 5 (das Spektrum zeigt keine  $\nu\text{CO}$  bei  $1700 \text{ cm}^{-1}$ ) als einzähniger Ligand am Eisen gebunden ist. Die Frequenz ist gleichzeitig gegenüber der des freien Liganden um  $18 \text{ cm}^{-1}$  langwellig verschoben, was auf eine geringfügige Bindungslockerung der  $\text{C}=\text{O}$ -Bindung hinweist. Dagegen wird die  $\text{C}=\text{N}$ -Valenzschwingungsfrequenz im Acrylnitril-Liganden von 1 durch die Koordination der  $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung um  $39 \text{ cm}^{-1}$  kurzwellig verschoben.

Die IR-Daten im Bereich der Schwingungen im organischen Liganden sind in Tab. 7 zusammengefaßt.

Die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren<sup>13)</sup> der Komplexe 1-4 zeigen, daß die Resonanzen aller Protonen annähernd in gleichem Ausmaß nach hohem Feld verschoben sind (vgl. Tab. 3). Auffallend sind jedoch die geringen Verschiebungen der Resonanzen von 1 und 2 im Vergleich zu denen von 3 und 4.

Tab. 3.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren ( $\tau$ -Werte) der Verbindungen ( $\pi$ -Olefin) $\text{Fe}(\text{PF}_3)_4$  1-4. Die Vergleichswerte der freien Liganden sind als Differenz in Klammern angeführt



	$\text{R}^{1a} = \text{H}^{1a}$	$\text{R}^2 = \text{H}^2$	$\text{R}^3 = \text{H}^3$	sonstige Protonen
<b>1</b>	5.49 (0.95)	4.90 (0.71)	4.72 (0.66)	—
<b>2</b>	5.68 (0.90)	—	3.83 (0.36)	$\text{CH}_3$ : 8.85 (0.65)
<b>3</b>	5.40 (1.66)	7.66 (2.45)	6.98 (2.28)	$\text{C}_6\text{H}_5$ : 2.77
<b>4</b>	ca. 6.92 (3.02)	7.47 (3.78)	ca. 6.92 (2.74)	$\text{CH}_3$ : 6.26 (0.01)

<sup>12)</sup> Th. Kruck und A. Prasch, unveröffentl.

<sup>13)</sup> Für die Aufnahme der Spektren danken wir Herrn Dipl.-Chem. K. Ehlert.

Die Annahme, dieser Effekt könnte darauf beruhen, daß die Koordinierung der Liganden **1'** und **2'** über das freie Elektronenpaar der Nitrilgruppe erfolgt, wird jedoch durch die IR-Spektren widerlegt. Die Kopplungskonstanten unterliegen durch die Koordinierung der Olefine an das Eisen keinen Veränderungen, sieht man von geringen Abweichungen ab.

Die *Massenspektren*<sup>14)</sup> der  $\pi$ -Olefin-Komplexe **1**–**4** beweisen durch das Auftreten der Peaks  $(\text{Olefin})\text{Fe}(\text{PF}_3)_{4-n}^+$  und  $[(\text{Olefin})\text{Fe}(\text{PF}_3)_{2-x}\text{PF}_2]^+$  ( $n = 0, 1, 2, 3, 4$ ;  $x = 0, 1$ ) eindeutig deren Konstitution. Während im Spektrum von **4** durch Abspaltung von  $\text{CH}_3\text{O}^-$  die Bruchstücke  $(\text{C}_3\text{H}_3\text{O})\text{Fe}(\text{PF}_3)_{4-n}^+$  auftreten, kann der Zerfall des organischen Liganden in den Spektren der übrigen Komplexe erst beobachtet werden, wenn alle  $\text{PF}_3$ -Gruppen abgespalten sind. Die Massenspektren der Komplexe **1**, **2** und **3** (jenes von **4** läßt sich wegen des unterschiedlichen Abbaumechanismus nicht vergleichen) zeigen im Vergleich zu denen der analogen Eisencarbonylderivate  $(\pi\text{-Olefin})\text{Fe}(\text{CO})_4$  deutliche Unterschiede. Treten die Ionen  $(\text{Olefin})\text{Fe}^+$  jeweils mit der größten relativen Häufigkeit auf, so ist die Häufigkeit der Ionen  $(\text{Olefin})\text{Fe}(\text{L})_{4-n}^+$  ( $n = 0, 1, 2, 3$ ;  $\text{L} = \text{CO}, \text{PF}_3$ ) im Falle der Metallcarbonyle weitaus größer. Ebenso tritt das Olefin-Ion in den Spektren der Metalltrifluorphosphine mit geringerer relativer Intensität auf. Die früher<sup>4)</sup> für  $(\text{Olefin})\text{eisencarbonyle}$  aufgestellte Gesetzmäßigkeit  $F$ , gemäß der  $F$  mit

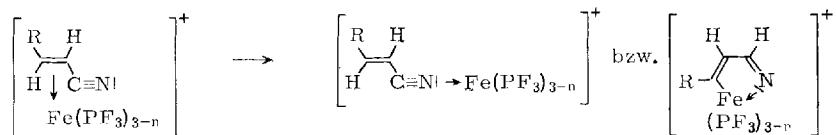
$$F = \frac{(\text{Olefin})\text{Fe}(\text{L})_3^+ + (\text{Olefin})\text{Fe}(\text{L})_2^+}{(\text{Olefin})\text{Fe}(\text{L})^+ + (\text{Olefin})\text{Fe}^+}$$

wachsender Donorstärke des Olefins infolge besserer Stabilisierung der Ionen  $(\text{Olefin})\text{Fe}(\text{L})^+$  und  $(\text{Olefin})\text{Fe}^+$  kleiner wird, läßt sich nicht auf die vorliegenden Eisentrifluorphosphin-Komplexe übertragen. Vielmehr wird hier  $F$  mit steigendem Donorvermögen des Olefins größer ( $F = 0.08$  (**1**)),  $0.10$  (**2**) und  $0.19$  (**3**)). Ebenso sollte das Verhältnis  $N^2$ ) von der  $\pi$ -Donorstärke des Olefins abhängen. Während erwartet wird,

$$N = \frac{[(\text{Olefin})\text{Fe}(\text{PF}_3)_{4-n} - \text{F}]^+}{(\text{Olefin})\text{Fe}(\text{PF}_3)_{4-n}^+}$$

daß mit steigender Donorstärke des Olefins  $N$  größer wird, wird jedoch das Gegenteil beobachtet und zwar für  $n = 1$ :  $N = 0.26$  (**3**)),  $1.08$  (**2**)),  $1.15$  (**1**)) und für  $n = 2$ :  $N = 0.20$  (**3**)),  $0.74$  (**2**)),  $0.83$  (**1**)).

Beim Acrylnitril-Derivat **1** überwiegt sogar die Fluor- relativ zur  $\text{PF}_3$ -Abspaltung. Man würde dies von einem starken  $\sigma$ -Donor erwarten, was aber mit den IR-Daten nicht vereinbar ist. Zu diskutieren ist an dieser Stelle eine eventuelle Umstrukturierung des Nitril-Liganden, wobei Ionen der Art



— letzteres nach einer Wasserstoffwanderung — entstehen, in denen natürlich der organische Ligand als starker Donor wirkt. Eine starke Stütze findet diese Annahme in dem Auftreten der Ionen  $(\text{CN})\text{Fe}(\text{PF}_3)^+$ ,  $(\text{HCN})\text{Fe}(\text{PF}_3)^+$  und  $(\text{CN})\text{Fe}^+$ . Entspre-

<sup>14)</sup> Für die Aufnahme der Spektren danken wir Herrn Dipl.-Chem. H. Vilter.

chende Spaltprodukte treten in den Spektren der CO-analogen Komplexe nicht auf, wohl aber die Ionen  $(C_2H_2)Fe^+$  und  $(C_2H_2)FeCO^{+4}$ , die hier wiederum in den Spektren von **1** und **2** fehlen.

### b) ( $\pi$ -Heterodien)Fe(PF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Komplexe (5–7)

Die *IR-Spektren* der Verbindungen **5–7** weisen PF-Schwingungsfrequenzen auf (Tab. 4), deren Lage und Habitus denen der ( $\pi$ -Dien)Fe(PF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Komplexe<sup>2)</sup> gleichen.

Tab. 4. PF-Valenzfrequenzen (cm<sup>-1</sup>) der Komplexe ( $\pi$ -Heterodien)Fe(PF<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (**5–7**) verglichen mit denen von ( $\pi$ -C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>)Fe(PF<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>2)</sup> (**10**) in der Gasphase

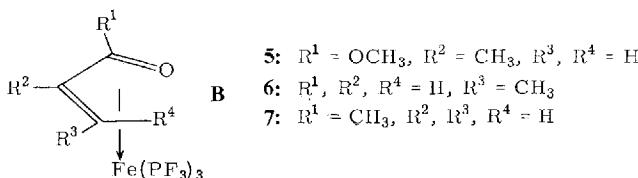
	$\nu_{PF}$	$\delta_{PF}$
<b>5</b>	924 sst, 909 m, 881 st, 872 Sch, 853 st, 849 Sch	543 m, 522 st, 506 Sch
<b>6</b>	930 sst, 919 m, 898 st, 893 Sch, 884 sst, 877 Sch, 859 sst	547 Sch, 545 Sch, 535 m, 523 m
<b>7</b>	932 Sch, 928 sst, 895 sst, 876 sst, 858 sst	541 Sch, 531 st 524 st
<b>10</b>	928 sst, 918 Sch, 915 Sch, 881 sst, 879 Sch, 875 Sch, 854 st	550 m, 533 st

Sie enthalten, wie für koordinierte C=C-Doppelbindungen erwartet, keine Absorptionen im Bereich um 1600 cm<sup>-1</sup>. Der Vergleich mit den IR-Spektren der freien Liganden **5'–7'** zeigt, daß in den Spektren der Komplexe – verbunden mit dem Verschwinden der C=C- sowie C=O-Valenzschwingungsbanden bei 1600 bzw. 1700 cm<sup>-1</sup> – mehrere neue Banden auftreten: Die schwache Absorption bei ca. 1470 cm<sup>-1</sup> (**5**: 1505, 1469; **6**: 1482; **7**: 1475) kann der Schwingung der koordinierten C=C-Doppelbindung zugeschrieben werden. Dies bedeutet eine langwellige Verschiebung um ca. 130 cm<sup>-1</sup> gegenüber den analogen Frequenzen im freien Liganden. Die Valenzschwingungsfrequenzen der koordinierten C=O-Funktionen können nach dem gleichen Vergleichsverfahren bestimmt werden. Sie treten offensichtlich im Bereich 1350–1400 cm<sup>-1</sup> auf (**5**: 1379, **6**: 1406, **7**: 1375), sind also im Vergleich zu den freien Liganden um ca. 300 cm<sup>-1</sup> langwellig verschoben. Diese Zuordnung wird durch das Fehlen einer analogen Bande im Spektrum des Acrylsäure-methylester-Komplexes **4** erhärtet. Diese Verschiebung um ca. 300 cm<sup>-1</sup> bedeutet eine *enorme Verminderung der C=O-Bindungsordnung*, so daß bei der Interpretation der Bindungsart in den beschriebenen  $\pi$ -Heterodien-Komplexen von einer weitgehenden Annäherung an eine C–O-Einfachbindung in der Carbonylfunktion ausgegangen werden muß. Sämtliche IR-Daten im Bereich der Schwingungen im organischen Liganden sind in Tab. 7 zusammengestellt.

Auch anhand der *<sup>1</sup>H-NMR-Spektren*<sup>13)</sup> (Tab. 5) von **5–7** kann gezeigt werden, daß die organischen Liganden sowohl über die C=C- als auch über die C=O-Doppelbindungen koordinativ an das Zentralmetall gebunden sind. Während durch die Komplexierung des Acrylsäureesters **4'** lediglich die olefinischen Protonen um ca. 2.7–3.7 ppm zu hohem Feld verschoben werden und die Resonanz der Estermethyl-

gruppe erwartungsgemäß nicht verändert wird, zeigt das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Methacrylsäureester-Derivates **5** eine tiefgreifende Veränderung sämtlicher  $^1\text{H}$ -Resonanzen.

Tab. 5.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren ( $\tau$ -Werte) der Komplexe ( $\pi$ -Heterodien) $\text{Fe}(\text{PF}_3)_3$  **5**–**7**. Die Vergleichswerte der freien Liganden sind als Differenz in Klammern angeführt



	$\text{R}^1$	$\text{R}^2$	$\text{R}^3$	$\text{R}^4 = \text{H}^4$
<b>5</b>	$\text{OCH}_3$ : 6.68 (–1.25)	$\text{CH}_3$ : 7.79 (–0.35)	$\text{H}$ : 8.18 (4.67)	8.36 (4.40)
<b>6</b>	$\text{H}$ : 3.11 (2.52)	$\text{H}$ : 5.17 (1.20)	$\text{CH}_3$ : 9.37 (1.39)	8.58 (5.45)
<b>7</b>	$\text{CH}_3$ : 7.81 (0.31)	$\text{H}$ : 4.90 (1.53)	$\text{H}$ : 8.15 (4.26)	8.91 (5.43)

Neben der starken Verschiebung der Resonanzen von  $\text{H}^3$  und  $\text{H}^4$  um ca.  $\tau$  4.5 wird die Resonanz der Estermethylgruppe im Komplex entschirmt. Dieser zunächst überraschende Befund ist nur dadurch erklärbar, daß die Methoxygruppe infolge ihres induktiven Effektes die Donorfunktion des Heterodiens zu verstärken sucht und dadurch positiviert wird. Der anisotrope Einfluß der  $\text{Fe}(\text{PF}_3)_3$ -Gruppe auf die Methylprotonen ist wegen der großen Entfernung voneinander klein.

Ein weiteres, starkes Argument für eine 1,2,3,4-Tetrahapto-Koordination der  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Carbonylverbindungen liefert die starke Abschirmung des Aldehydprotons  $\text{H}^1$  in **6** um  $\tau$  2.52 verglichen mit dem freien Liganden. Sie ist – analog den Verhältnissen in anderen Dienkomplexen – mit einem Anisotropieeffekt der  $\text{Fe}(\text{PF}_3)_3$ -Gruppe zu deuten. In diesem Fall könnte jedoch ebenso eine Verringerung des Anisotropieeffektes der Carbonylfunktion für die Verschiebung verantwortlich sein, die aber wiederum nur durch die direkte Bindung der  $\text{C}=\text{O}$ -Funktion an das Zentralmetall erklärbar wäre.

Die Kopplungskonstanten innerhalb der organischen Liganden verändern sich infolge der Koordination an das Metall in gleichem Maße, wie bei anderen  $\pi$ -Dien-Komplexen gefunden <sup>2,15)</sup>.

Die *Massenspektren*<sup>14)</sup> der Komplexe **5**–**7** enthalten die Ionen ( $\text{Heterodien}$ ) $\text{Fe}(\text{PF}_3)_{3-n}^+$  sowie  $[(\text{Heterodien})\text{Fe}(\text{PF}_3)_{3-x}\text{PF}_2]^+$  ( $n = 0, 1, 2, 3$ ;  $x = 2, 3$ ) und belegen die erwartete Zusammensetzung der Verbindungen. Ein Zerfall des organischen Liganden beginnt erst beim Ion ( $\text{Heterodien}$ ) $\text{Fe}^+$ , das mit jeweils der höchsten relativen Intensität auftritt. Charakteristisch ist dabei offensichtlich die außergewöhnlich günstige Abspaltung eines CO-Teilchens im Falle der Komplexe **5** und **7**.

<sup>15)</sup> M. L. Maddox, S. L. Stafford und H. D. Kaesz, *Advan. Organomet. Chem.* 3, 92 (1965).

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Ministerium für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen und dem Verband der Chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Förderung unserer Arbeiten.

## Experimenteller Teil

Die Versuche wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in N<sub>2</sub>-Atmosphäre durchgeführt. Als UV-Lampe diente der Hg-Hochdruckbrenner Q 400 der Quarzlampengesellschaft mbH, Hanau.

Die IR-Spektren wurden mit dem Gerät Beckman IR 10 aufgenommen (Schichtdicke der Gaszelle 10 cm), die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren in benzolischer Lösung mit dem Gerät KIS 2 der Firma Spectra Spin, Zürich (TMS extern). Als Massenspektrometer diente das Gerät Atlas-CH4, TO4 Ionenquelle und Rheniumkathode.

### Allgemeine Darstellungs vorschrift

8.0 g (16.0 mmol) Fe(PF<sub>3</sub>)<sub>5</sub> und 16.0 mmol des Olefins 1'—7' werden in 50 ml Äther 1 bis 2 h unter Wasserkühlung in einer Laborglasapparatur von außen bestrahlt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels und der überschüssigen Reaktanden bei 0°C i. Ölpumpenvak. wird das Rohprodukt destillativ von Hochpolymeren und Zersetzungprodukten getrennt. Durch Chromatographie an Kieselgel (neutral) mit Pentan gelingt es, dem Produkt anhaftendes Olefin und restliches Fe(PF<sub>3</sub>)<sub>5</sub> weitgehend zu entfernen. Die Olefinkomplexe fallen dann nach dem Eluieren mit Äther an. Eine weitere Reinigung, die unbedingt erforderlich ist, erfolgt durch wiederholtes Sublimieren (bzw. Destillieren) i. Vak. (vgl. Tab. 1) und anschließende nochmalige Chromatographie. Die Analysenergebnisse und Ausbeuten sind in der Tab. 6 angeführt.

Tab. 6. Analysenergebnisse und Ausbeuten der Komplexe 1—7

( $\pi$ -Olefin)tetrakis(trifluorophosphin)eisen(0)	% Ausb. <sup>a)</sup>	Summenformel	Mol.-Masse	Fe	P
( $\pi$ -Acrylnitril)-	1 45.6	FeC <sub>3</sub> H <sub>3</sub> F <sub>12</sub> NP <sub>4</sub>	Ber. 460.8 Gef. 461 <sup>b)</sup>	12.12 12.0	26.88 26.8
( $\pi$ -Crotonitril)-	2 27.0	FeC <sub>4</sub> H <sub>5</sub> F <sub>12</sub> NP <sub>4</sub>	Ber. 474.9 Gef. 475	11.76 11.6	26.09 26.0
( $\pi$ -Styrol)-	3 20.5	FeC <sub>8</sub> H <sub>8</sub> F <sub>12</sub> P <sub>4</sub>	Ber. 511.9 Gef. 512	10.91 10.7	24.20 24.0
( $\pi$ -Acrylsäure-methylester)-	4 19.5	FeC <sub>4</sub> H <sub>6</sub> F <sub>12</sub> O <sub>2</sub> P <sub>4</sub>	Ber. 493.9 Gef. 494	11.31 11.2	25.09 25.2
<hr/>					
( $\pi$ -Heterodien)tris(trifluorophosphin)eisen(0)					
( $\pi$ -Methacrylsäure-methylester)-	5 22.4	FeC <sub>5</sub> H <sub>8</sub> F <sub>9</sub> O <sub>2</sub> P <sub>3</sub>	Ber. 419.9 Gef. 420	13.30 13.4	22.13 21.9
( $\pi$ -Crotonaldehyd)-	6 37.0	FeC <sub>4</sub> H <sub>6</sub> F <sub>9</sub> OP <sub>3</sub>	Ber. 389.9 Gef. 390	14.32 13.9	23.83 23.5
( $\pi$ -Methylvinylketon)-	7 29.2	FeC <sub>4</sub> H <sub>6</sub> F <sub>9</sub> OP <sub>3</sub>	Ber. 389.9 Gef. 390	14.32 14.5	23.83 22.9

<sup>a)</sup> Die Ausbeuten sind nicht maximiert und auf Fe(PF<sub>3</sub>)<sub>5</sub> bezogen.

<sup>b)</sup> Durchweg massenspektrometr., bez. auf <sup>56</sup>Fe.

Tab. 7. IR-Spektren ( $\text{cm}^{-1}$ ) der Komplexe ( $\pi$ -Olefin) $\text{Fe}(\text{PF}_3)_4$  (**1**–**4**) und ( $\pi$ -Heterodien) $\text{Fe}(\text{PF}_3)_3$  (**5**–**7**) im Bereich der Schwingungen der organischen Liganden; Hexachlorbutadien- bzw. Nujol-Film

Komplex

<b>1</b>	3093 ssw, 2269 ssw, 1414 sw, 1293 sw, 675 sw, 581 sw, 459 sw
<b>2</b>	3061 ssw, 2982 ssw, 2960 ssw, 2250 ssw, 1442 m, 1315 sw, 1302 sw, 719 m, 665 sw, 445 sw
<b>3</b>	3080 Sch, 3059 ssw, 3030 ssw, 1615 ssw, 1603 ssw, 1506 ssw, 1488 sw, 1451 ssw, 1396 ssw, 1387 ssw, 1244 ssw, 1177 ssw, 1085 sw, 1061 ssw, 1030 ssw, 981 sw, 965 sw, 781 sw, 750 sw, 697 sw, 487 sw, 455 sw
<b>4</b>	3030 ssw, 3015 ssw, 2964 sw, 1710 m, 1480 sw, 1443 sw, 1401 m, 1265 sw, 1212 m, 1190 m, 1116 sw, 1097 sw, 990 sw, 766 sw, 680 ssw, 472 sw, 450 Sch
<b>5</b>	3042 Sch, 2992 Sch, 2967 ssw, 2932 Sch, 2895 ssw, 2882 Sch, 1505 m, 1469 m, 1432 sw, 1379 m, 1318 ssw, 1211 m, 1184 sw, 1044 sw, 1014 sw, 976 sw, 801 sw, 702 sw, 602 ssw, 484 sw
<b>6</b>	3053 ssw, 3010 Sch, 2990 ssw, 2972 Sch, 2930 ssw, 1482 ssw, 1448 sw, 1406 sw, 1292 ssw, 1237 sw, 1195 ssw, 1042 sw, 741 sw, 499 sw, 484 sw
<b>7</b>	3070 ssw, 2990 ssw, 1475 sw, 1459 ssw, 1424 sw, 1375 sw, 1365 sw, 1228 sw, 1178 ssw, 1048 sw, 1022 sw, 982 sw, 631 ssw, 581 ssw, 426 ssw, 383 sw

[220/73]