

27. π -Olefin-eisentetracarbonyl-Komplexe mit Liganden der Malein-, Fumar-, Acryl-, Methacryl- und Zimtsäure-Reihe

von E. Weiss, K. Stark, J. E. Lancaster und H. D. Murdoch

(6. XII. 62)

Bekanntlich reagieren zahlreiche Diolefine mit Eisencarbonylen unter Bildung von π -Diolefin-eisentetracarbonyl-Verbindungen¹⁾. Die entsprechenden π -Olefin-eisentetracarbonyle sind noch wenig untersucht und weisen offensichtlich eine geringere Stabilität auf. Eine derartige Verbindung liegt in dem kürzlich beschriebenen Butadien-Komplex π -C₄H₆Fe(CO)₄²⁾ vor. Wir versuchten nun, die Stabilität der Olefin-Metall-Bindung in solchen Eisentetracarbonyl-Verbindungen durch Einführung geeigneter Substituenten an der CC-Doppelbindung zu erhöhen. Deren Einfluss lässt sich in folgender Weise voraussehen:

Zur Beschreibung der Olefin-Eisen-Bindung werden die von DEWAR³⁾ sowie CHATT & DUNCANSON⁴⁾ an Ag^I- bzw. Pt^{II}-Olefin-Komplexen entwickelten Bindungsvorstellungen zugrunde gelegt (Fig. 1). Demnach füllt das π -Elektronenpaar des Liganden ein unbesetztes ds^2p^3 -Hybridorbital des trigonal-bipyramidal konfigurierten Eisens auf unter Bildung einer koordinativen σ -Bindung⁵⁾ (a). Die so resultierende Formalladung kann durch eine Elektronenrückgabe-Bindung kompensiert werden, indem ein einsames Metall- d -Elektronenpaar mit dem unbesetzten π^* -Zustand des Olefins unter Bildung einer $d_{\pi}-p_{\pi}$ -Bindung in Wechselwirkung tritt (b). Die Beteiligung dieser beiden Bindungskomponenten hängt in besonderem Masse von der Ladung des Metalls und der Natur des Liganden ab. Eine stabile Metall-Olefin-Bindung kommt dann zustande, wenn insgesamt ein weitgehender Ladungsausgleich stattfindet. Metallkationen erfordern daher Liganden mit ausgeprägten σ -Donor-Eigenschaften, z. B. alkylsubstituierte Olefine, während formal ungeladene Übergangsmetalle stabile Komplexe mit solchen Olefinen bilden, die zugleich energetisch tief liegende π^* -Molekularbahnen aufweisen und somit für eine Elektronenrückgabe-Bindung besonders geeignet sind. Derartige Überlegungen wurden bereits von SCHRAUZER⁶⁾ angestellt, um die Stabilität einiger Olefinkomplexe des nullwertigen Nickels zu erklären.

Eine Absenkung des π^* -Niveaus des Olefin-Liganden wird durch elektronenanziehende Substituenten wie α -ständige Nitril- oder Carbonyl-Gruppen bewirkt. So ist ein schon früher dargestellter⁷⁾ und inzwischen auch röntgenographisch unter-

¹⁾ Vgl. R. G. GUY & B. L. SHAW, *Advances in Inorg. Chem. and Radiochem.* 4, 77 (1962), und dort angegebene Literatur.

²⁾ H. D. MURDOCH & E. WEISS, *Helv.* 45, 1156 (1962).

³⁾ M. J. S. DEWAR, *Bull. Soc. chim. France* 18, C71 (1951).

⁴⁾ J. CHATT & L. A. DUNCANSON, *J. chem. Soc.* 1953, 2939.

⁵⁾ M. J. S. DEWAR³⁾ bezeichnet diese Bindung als μ -Bindung.

⁶⁾ G. N. SCHRAUZER, *Chem. Ber.* 94, 642 (1961).

⁷⁾ F. S. A. KETTLE & L. E. ORGEL, *Chemistry & Ind.* 1960, 49.

suchter⁸⁾ Acrylnitril-Komplex, $\pi\text{-CH}_2=\text{CHCN Fe(CO)}_4$, als erster Vertreter der Olefin-eisentetracarbonyl-Reihe aufzufassen. Dagegen waren Versuche zur Darstellung analoger Verbindungen mit α -carbonylsubstituierten Olefinen bisher erfolglos.

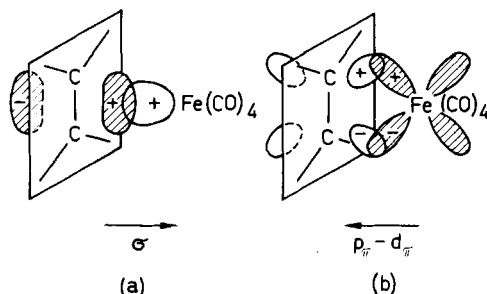
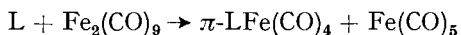


Fig. 1. Die Olefin-Eisen-Bindung in den Eisentetracarbonyl-Komplexen

Darstellung der Komplexverbindungen. – Wir konnten eine Reihe derartiger Komplexverbindungen durch Umsetzung der Olefinliganden (L) mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ entsprechend der Gleichung



in guten Ausbeuten darstellen. Unsere Untersuchungen gingen zunächst von Maleinsäureanhydrid aus, dessen CC-Doppelbindung durch die Nachbarstellung zweier Carbonylgruppen besonders aktiviert sein sollte. Im Laufe der Untersuchungen zeigte sich jedoch, dass eine grosse Zahl α,β -ungesättigter Carbonyl-Verbindungen stabile Eisentetracarbonyl-Komplexe zu bilden vermag. Einen Überblick über die neu dargestellten Komplexe gibt Tabelle 1.

So konnten zunächst neben Maleinsäureanhydrid-eisencarbonyl (I)⁹⁾ auch die analogen Citraconsäureanhydrid- und Maleinimid-Komplexe (II, III) als gelbe, in polaren organischen Solventien lösliche Substanzen erhalten werden. Auch α,β -ungesättigte Dicarbonsäuren und deren Ester stellen sehr gute π -Komplex-Liganden dar. Beispiele hierfür sind die Eisentetracarbonyl-Komplexe der Maleinsäure (IV), Citraconsäure (VII) und Fumarsäure (VIII) sowie von Maleinsäure-monomethylester (V), Maleinsäure-dimethylester (VI) und Fumarsäure-dimethylester (IX).

Eisentetracarbonyl-Verbindungen liessen sich ferner mit einer Reihe von α,β -ungesättigten Monocarbonyl-Liganden erhalten. Es sind dies: Acrylsäure (X), Acrylsäure-methylester (XI), Acrylsäure-äthylester (XII), Acrylamid (XIII) und Acrolein (XIV). Als Komplexliganden eignen sich ferner Zimtsäure (XV), Zimtsäure-methylester (XVI) und Zimtaldehyd (XVII). Mit Liganden der Methacrylsäure-Reihe fällt die Stabilität der Eisencarbonyl-Komplexe jedoch stark ab. Offensichtlich führt der induktive Einfluss der Methylgruppe in der oben erwähnten Weise zu einer Schwächung der Metall-Olefin-Bindung. Methacrylsäure-eisentetracarbonyl (XVIII) liess sich noch in geringer Ausbeute darstellen, wogegen die Komplexe mit Methacryl-

⁸⁾ A. R. LUXMOORE & M. R. TRUTER, Proc. 1961, 466.

⁹⁾ Maleinsäureanhydrid reagiert auch mit Nickeltetracarbonyl unter Bildung von rotbraunem Bis-maleinsäureanhydrid-nickel(O), das den bekannten⁶⁾ Nickelkomplexen des Acrylnitrils und Acroleins entspricht.

Tab. 1. *Eisentetracarbonyl-Komplexe mit α,β -ungesättigten Carbonyl-Liganden*

Verbindung	Ausbeute (Rein- produkt)	Eigenschaften	Smp.	
I	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}-\text{CH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{C}=\text{CH} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \dots \text{Fe}(\text{CO})_4$	70%	hellgelbe Nadeln	ca. 148° (Zers.), Braunfärbung ab ca. 130°
II	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}-\text{CH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{C}=\text{CCH}_3 \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \dots \text{Fe}(\text{CO})_4$	60%	gelbe Kristalle	92–93° (Zers.)
III	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}-\text{CH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{HN} \quad \text{C}=\text{CH} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \dots \text{Fe}(\text{CO})_4$	77%	gelbe Kristalle	Zers. ab ca. 159°
IV	$\begin{array}{c} \text{HOOCCH} \\ \parallel \\ \text{HOOCCH} \end{array} \dots \text{Fe}(\text{CO})_4$	93%	gelbe Prismen	Zers. ca. 150°, Braunfärbung ab ca. 130°
V	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{OOCCH} \\ \parallel \\ \text{HOOCCH} \end{array} \dots \text{Fe}(\text{CO})_4$	70%	gelbe Prismen	ca. 93° (Zers.)
VI	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{OOCCH} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{OOCCH} \end{array} \dots \text{Fe}(\text{CO})_4$	68%	gelbe Nadeln subl. ca. 35°/10 ⁻² Torr	36–37°
VII	$\begin{array}{c} \text{HOOCCH} \\ \parallel \\ \text{HOOCCH}_3 \end{array} \dots \text{Fe}(\text{CO})_4$	80%	gelbe Kristalle	Zers. ab ca. 90°
VIII	$\begin{array}{c} \text{HOOCCH} \\ \parallel \\ \text{HCCOOH} \end{array} \dots \text{Fe}(\text{CO})_4$	79%	hellgelbe Kristalle	Zers. ab ca. 155°
IX	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{OOCCH} \\ \parallel \\ \text{HCCOOCH}_3 \end{array} \dots \text{Fe}(\text{CO})_4$	86%	hellgelbe feine Nadeln	ca. 137° (Zers.)
X	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \parallel \\ \text{HCCOOH} \end{array} \dots \text{Fe}(\text{CO})_4$	68%	gelbe Prismen subl. ca. 80–90°/10 ⁻² Torr	104–106° (Zers.)
XI	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \parallel \\ \text{HCCOOCH}_3 \end{array} \dots \text{Fe}(\text{CO})_4$	71%	grosse hellgelbe Kristalle subl. ca. 25°/10 ⁻² Torr	28–28,5°
XII	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \parallel \\ \text{HCCOOC}_2\text{H}_5 \end{array} \dots \text{Fe}(\text{CO})_4$	64%	gelbe Flüssigkeit Sdp. 60–65°/1 Torr	ca. –2°
XIII	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \parallel \\ \text{HCCONH}_2 \end{array} \dots \text{Fe}(\text{CO})_4$	68%	gelbe Prismen subl. ca. 80–95°/10 ⁻² Torr	116–117° (Zers.)

Verbindung	Ausbeute (Rein- produkt)	Eigenschaften	Smp.	
XIV	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \\ \dots \text{Fe}(\text{CO})_4 \\ \text{HCCHO} \end{array}$	50%	gelbe Kristalle subl. 20°/10 ⁻² Torr	34–35,5° Umwandlung bei 31°
XV	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\text{CH} \\ \\ \dots \text{Fe}(\text{CO})_4 \\ \text{HCCOOH} \end{array}$	80%	gelbe Kristalle	Zers. ab ca. 110°
XVI	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\text{CH} \\ \\ \dots \text{Fe}(\text{CO})_4 \\ \text{HCCOOCH}_3 \end{array}$	64%	gelbe Kristalle	63,5°
XVII	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\text{CH} \\ \\ \dots \text{Fe}(\text{CO})_4 \\ \text{HCCHO} \end{array}$	36%	gelbe Kristalle	87–92°
XVIII	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \\ \dots \text{Fe}(\text{CO})_4 \\ \text{CH}_3\text{CCOOH} \end{array}$	15%	gelbe Kristalle	70–73°

säure-methylester und -amid infolge ihrer Zersetzlichkeit nicht mehr rein isoliert werden konnten.

Eigenschaften der Komplexe. – Die in Tab. 1 aufgeführten Komplexe stellen gelbe, bei Raumtemperatur mit wenigen Ausnahmen kristalline Verbindungen dar. Im allgemeinen sind die höher schmelzenden Verbindungen im kristallinen Zustand und bei Ausschluss von intensivem Tageslicht an der Luft gut haltbar; in Lösung erfolgt jedoch meist rasche oxydative Zersetzung unter Abscheidung von braunem Eisen(III)-hydroxid. Weniger stabil sind dagegen die flüssigen oder niedrig schmelzenden Komplexe, doch sind sie unter Stickstoff bei 0° gleichfalls längere Zeit haltbar.

Löslichkeit und Flüchtigkeit der Komplexe werden weitgehend durch die physikalischen Eigenschaften der organischen Liganden bestimmt. Alle in Tab. 1 aufgeführten Verbindungen lösen sich in polaren organischen Lösungsmitteln wie Aceton oder Alkoholen. In Benzol, Tetrachlorkohlenstoff oder Petroläther lösen sich dagegen nur noch die Komplexe mit wenig polaren Liganden, wie z. B. mit Ester- und Aldehyd-Gruppen. Sie liegen in Benzol nach kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmungen monomer vor. Molekulargewichtsbestimmungen an den in Benzol genügend löslichen Carbonsäure-Komplexen weisen dagegen auf eine Assoziation unter Ausbildung von Wasserstoff-Brücken hin, wie sie auch von den freien Säuren bekannt ist¹⁰⁾. Die leicht löslichen Maleinsäurediester- und Fumarsäurediester-Komplexe sowie alle Komplexe der Acrylsäure-Reihe sind ferner i. Vak. z. T. sublimierbar. Acrylsäureäthylester-eisentetracarbonyl, eine bei Raumtemperatur flüssige Verbindung, lässt sich bei verm. Druck destillieren.

IR.-Untersuchungen. – Es ist anzunehmen, dass alle hier beschriebenen Verbindungen eine dem Acrylnitril-eisentetracarbonyl analoge Struktur⁸⁾ aufwei-

¹⁰⁾ Eine Assoziation dieser Komplexe ist auch aus dem Auftreten von breiten IR.-Banden im Gebiet von 3000–2500 cm⁻¹ ersichtlich.

sen (Fig. 2). Diese leitet sich von der Struktur des trigonal-bipyramidalen Eisenpentacarbonyls dadurch ab, dass eine der äquatorialen CO-Gruppen durch den Olefin-Liganden ersetzt ist. Vernachlässigt man dessen Einfluss («Local Symmetry»-Verfahren¹¹), so lassen sich in der Punktgruppe C_{2v} vier IR.-aktive CO-Valenzschwingungen erwarten, die in Lösungsspektren bei $2000\text{--}2120\text{ cm}^{-1}$ auch beobachtet werden¹²).

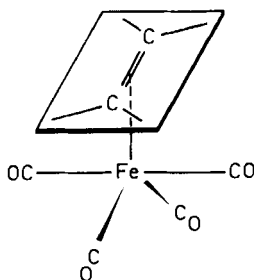


Fig. 2. Struktur der Olefin-Eisentetracarbonyl-Komplexe

Aus den IR.-Untersuchungen geht deutlich hervor, dass die Bindung der Liganden an den $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Rest über die CC -Doppelbindung erfolgt. Dementsprechend wird das Spektrum der Liganden durch die Komplexbindung nicht stark verändert. Geringe langwellige Verschiebungen stellt man bei den CH -Valenzschwingungen des Olefinrestes und den CO -Valenzschwingungen der α -ständigen Carbonylgruppen ($\Delta = 15\text{--}30\text{ cm}^{-1}$) fest. In stärkerem Masse wird die $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ -Schwingung zu niedrigeren Frequenzen verschoben, was eine Schwächung der CC -Doppelbindung anzeigt. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen bei anderen Olefin- π -Komplexen¹³) beträgt diese Verschiebung durchschnittlich etwa 150 cm^{-1} . Die Bande findet sich somit im Gebiet $1450\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$, ihre Zuordnung kann jedoch wegen der Nachbarschaft anderer Banden nicht in allen Fällen mit Sicherheit erfolgen.

NMR.-Untersuchungen. – Auch die Ergebnisse der magnetischen Protonenresonanz stimmen mit den für die π -Olefin-Komplexe vorgeschlagenen Strukturen überein. Wie aus Tab. 2 und 3 ersichtlich ist, verschiebt sich die Resonanz der olefinischen Protonen infolge Komplexbildung um etwa 2,5 bis 3 ppm zu höheren Feldstärken und nähert sich damit dem Absorptionsbereich aliphatischer Protonen. Die erhöhte diamagnetische Abschirmung am Kernort rührt sehr wahrscheinlich von Elektronenkreisströmen um das Eisenatom oder die CO -Liganden her, da bei Olefin-Komplexen des Ag^I und Pt^{II} keine vergleichbaren Verschiebungen beobachtet werden¹⁴).

Die NMR.-Spektren von Malein- und Fumarsäure und ihren Derivaten sind besonders einfach. Wegen der Gleichwertigkeit der beiden olefinischen Protonen findet

¹¹) F. A. COTTON, A. D. LIEHR & G. WILKINSON, *J. inorg. nucl. Chemistry* **7**, 175 (1955).

¹²) Im festen Zustand (Nujol-Aufschlammungen) oder in KBr zeigen einige Komplexe eine Aufspaltung dieser Banden, die auf Kristallgitter-Effekte zurückzuführen sind. I z. B. weist sogar sechs Banden bei $2000\text{--}2130\text{ cm}^{-1}$ auf.

¹³) Vgl. z. B. H. P. FRITZ & G. N. SCHRAUZER, *Chem. Ber.* **94**, 650 (1961); J. CHATT & L. A. DUNCANSON, *J. chem. Soc.* **1953**, 2939; E. O. FISCHER & K. FICHTEL, *Chem. Ber.* **94**, 1200 (1961) und dort zit. Lit.

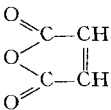
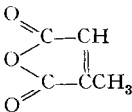
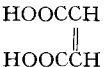
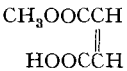
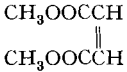
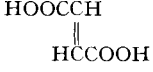

¹⁴) D. B. POWELL & N. SHEPPARD, *J. chem. Soc.* **1960**, 2519.

man hierfür nur eine einzige Resonanzlinie. Auch bei den Komplexen erfolgt keine Aufspaltung, was auf eine Olefin-Metall-Bindung hinweist, die symmetrisch bezüglich der C=C-Bindung ist.

Zimtsäure, Zimtaldehyd und ihre Komplexe mit jeweils zwei ungleichwertigen olefinischen Protonen ergeben Spektren des *AB*-Systems. Die restlichen Verbindungen mit Vinylgruppen gehören dem *ABX*-System an. Aus Tab. 3 geht hervor, dass in diesen Verbindungen bei Komplexbildung die *trans*- und *cis*-Protonen-Protonen-Kopplungskonstanten beträchtlich kleiner werden. Zum Vergleich sind die aus ihren *ABC*-Spektren ermittelten Werte für Acrylsäure und Acrylsäuremethylester¹⁵⁾¹⁶⁾ angegeben.

Eine Analyse zeigt, dass für den Acrylsäurekomplex alle Vinyl-Kopplungskonstanten das gleiche Vorzeichen aufweisen. Da J_{trans} gewöhnlich als positiv angenommen wird, so sollte auch J_{gem} positiv sein. Zusammen mit seinem kleinen Wert, $J_{12} = 1,3$ Hz, lässt dies auf einen Winkel der CH_2 -Gruppe von etwa 120° schliessen¹⁷⁾.

Tab. 2. NMR.-Messungen
Chemische Verschiebung (τ -Werte)

Freier Ligand	τ	Ligand im Komplex	τ	Verschiebungsdifferenz $\Delta\tau$
	2,65	(I)	5,63	+2,98
	3,11 (CH_3 bei 7,83)	(II)	5,53 (CH_3 bei 8,00)	+2,42
	3,56	(IV)	6,33	+2,77
	3,63 ¹⁸⁾	(V)	6,35	+2,72
	3,62	(VI)	6,36	+2,74
	3,22	(VIII)	6,58	+3,36
	3,16 (CH_3 bei 6,20)	(IX)	6,32 (CH_3 bei 6,24)	+3,16

¹⁵⁾ W. BRÜGEL, TH. ANKEL & F. KRÜCKEBERG, Z. Elektrochem. 64, 1121 (1960).

¹⁶⁾ S. CASTELLANO & J. S. WAUGH, J. chem. Physics 34, 295 (1961).

¹⁷⁾ H. S. GUTOWSKY, M. KARPLUS & D. M. GRANT, J. chem. Physics 31, 1278 (1959).

¹⁸⁾ Wert des Äthylesters.

In ähnlicher Weise wurde bei π -Allylkomplexen mit $J_{gem} \cong 0$ ein Winkel von etwa 125° abgeleitet¹⁹⁾.

In Vinylverbindungen $\text{CH}_2=\text{CHR}$ hängt die Grösse der Kopplungskonstanten von der Elektronegativität des Substituenten R ab²⁰⁾. Es ist daher nicht überraschend, dass eine Bindung, welche die π -Elektronen des Olefins beansprucht, die J -Werte ebenfalls verändern wird. Die Abnahme von J_{trans} und J_{cis} lässt sich theoretisch verstehen, wenn die Beimischung von Strukturen mit unvollständiger Elektronenpaarung (non-perfect-pairing structures) zum Grundzustand abnimmt. Dies ist bei einer Aufweitung des C=C-Bindungsabstandes zu erwarten. Eine verlängerte C=C-Bindung wurde für Acrylnitril-eisentetracarbonyl röntgenographisch festgestellt⁸⁾.

Tab. 3. NMR.-Messungen
Chemische Verschiebung und Kopplungskonstanten

Ligand	Chemische Verschiebung (τ -Werte)			Kopplungskonstanten (Hz)		
	Freier Lig.	Lig. im Komplex	Diffe- renz	Freier Ligand	Ligand im Komplex	
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}_{(1)} \quad \text{H}_{(2)} \\ \quad \quad \quad \text{COOH} \end{array}$	$\text{H}_{(1)} = 2,25$ $\text{H}_{(2)} = 3,46$	$4,87^{21)}$ $5,68^{21)}$	$2,62$ $2,22$	$J_{12} = 17,0$	$J_{12} = 11,0$	
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}_{(1)} \quad \text{H}_{(2)} \\ \quad \quad \quad \text{C}-\text{H}_{(3)} \\ \quad \quad \quad \parallel \\ \quad \quad \quad \text{O} \end{array}$	$\text{H}_{(1)} = 2,37$ $\text{H}_{(2)} = 3,23$ $\text{H}_{(3)} = 0,25$	$4,83$ $5,25$ $0,78$	$2,46$ $2,02$ $0,53$	$J_{12} = 15,8$ $J_{23} = 7,9$	$J_{12} = 12,5$ $J_{23} = 4,0$	
$\begin{array}{c} \text{H}_{(1)} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}_{(2)} \quad \text{H}_{(3)} \\ \quad \quad \quad \text{COOH} \end{array}$	$\text{H}_{(1)} \cong 4,05$ $\text{H}_{(2)} \cong 3,50$ $\text{H}_{(3)} \cong 3,80$	$7,20$ $7,11$ $6,58$	$3,15$ $3,61$ $2,78$	$J_{12} = 0,8^{15)}$; $1,3^{16)}$ $J_{13} = 9,7^{15)}$; $10,4^{16)}$ $J_{23} = 15,4^{15)}$; $17,2^{16)}$	$J_{12} = 1,3^{23)}$ $J_{13} = 8,1^{23)}$ $J_{23} = 10,6^{23)}$	
$\begin{array}{c} \text{H}_{(1)} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}_{(2)} \quad \text{H}_{(3)} \\ \quad \quad \quad \text{COOCH}_3 \end{array}$	$\text{H}_{(1)} \cong 4,18$ $\text{H}_{(2)} \cong 3,90$ $\text{H}_{(3)} \cong 3,60$	$7,22$ $7,09$ $6,57$	$3,04$ $3,19$ $2,97$	$J_{12} = 1,6^{15)}$; $1,8^{16)}$ $J_{13} = 10,2^{15)}$; $10,2^{16)}$ $J_{23} = 16,4^{15)}$; $17,2^{16)}$	$J_{12} = 1,1$ $J_{13} = 8,0$ $J_{23} = 10,8$	
$\begin{array}{c} \text{H}_{(1)} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}_{(2)} \quad \text{H}_{(3)} \\ \quad \quad \quad \text{CONH}_2 \end{array}$	$\text{H}_{(1)} \cong 4,36$ $\text{H}_{(2)} \cong 3,80$ $\text{H}_{(3)} \cong 3,58$	$7,30$ $7,06$ $6,36$	$2,94$ $3,26$ $2,78$	J_{12} J_{13} J_{23}	$\left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\}^{22)}$	$1,9$ $7,6$ $11,4$
$\begin{array}{c} \text{H}_{(1)} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}_{(2)} \quad \text{H}_{(3)} \\ \quad \quad \quad \text{C}-\text{H}_{(4)} \\ \quad \quad \quad \parallel \\ \quad \quad \quad \text{O} \end{array}$	$\text{H}_{(1)} \cong 3,40$ $\text{H}_{(2)} \cong 3,75$ $\text{H}_{(3)} \cong 6,05$ $\text{H}_{(4)} \cong 0,42$	$6,97$ $7,01$ $6,05$ $0,55$	$2,30$ $3,57$ $0,13$	J_{12} J_{13} J_{23} J_{34}	$\left. \begin{array}{l} \\ \\ \\ \end{array} \right\}^{22)}$	$2,5$ $8?$ $12,5$

¹⁹⁾ D. W. MOORE, H. B. JONASSEN & T. B. JOYNER, *Chemistry & Ind.* 1960, 1304.

²⁰⁾ C. N. BANWELL & N. SHEPPARD, *Molec. Physics* 3, 351 (1960).

²¹⁾ Die Zuordnung ist evtl. zu vertauschen.

²²⁾ Keine genauen Werte bekannt.

²³⁾ Nach einer ABX-Analyse sind alle Vorzeichen die gleichen wie in Acrylsäure.

Experimenteller Teil

Die Darstellung und Reinigung der Verbindungen erfolgte unter Ausschluss von Luft und hellem Tageslicht. Sämtliche Lösungsmittel waren sorgfältig absolutiert. Die Smp. wurden im Heitzisch-Mikroskop bestimmt und sind unkorrigiert.

A. *Ausgangsverbindungen.* Maleinimid²⁴⁾, Maleinsäure-monomethylester²⁵⁾, Citraconsäure²⁶⁾ und Fumarsäure-dimethylester²⁷⁾ wurden nach Literaturvorschriften dargestellt. Alle übrigen organischen Produkte wurden im Handel bezogen und bei Bedarf weiter gereinigt.

B. *Darstellung von Maleinsäure-eisentetracarbonyl (I).* Äquimolekulare Mengen von Maleinsäureanhydrid (0,05 Mol, 4,90 g, frisch sublimiert) und Dieisen-enneacarbonyl (18,20 g) wurden in 50 ml abs. Benzol suspendiert und 4 Std. bei 45° gerührt. Im gleichen Masse, wie sich das Eisen-carbonyl umsetzte, bildete sich ein gelber Niederschlag der Komplexverbindung, der abfiltriert, mit wenig Benzol gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde (11,16 g). Aus dem gelben Filtrat wurden nach Abziehen von Lösungsmittel und Eisenpentacarbonyl (Abzug!) weitere 0,73 g erhalten. Rohausbeute 89% d. Th. 3,00 g des Rohproduktes wurden in 100 ml Aceton gelöst. Aus der filtrierten Lösung kristallisierten nach Einengen und Aufbewahren bei 0° 2,34 g (70% bezogen auf theoret. Ausbeute) der analysenreinen Verbindung aus.

C. Die *Darstellung der restlichen Komplexverbindungen* erfolgte in entsprechender Weise bei 40–45°, wobei folgende Produkte wegen ihrer geringen Löslichkeit direkt ausfielen (Reaktionsdauer in Klammern angegeben): III (2 Std.), IV (1 Std., in 50 ml Aceton), VII (3 Std.), VIII (2 Std., in 50 ml Aceton), IX (1 Std.), XIII (2 Std.), XV (1 Std.). Folgende Komplexe sind in Benzol löslich und man erhält sie aus der filtrierten Reaktionslösung nach Abziehen von Solvens und Eisenpentacarbonyl im Wasserstrahlvakuum: II (4 Std., Rohprodukt braunes Öl), V (2 Std., Kristallmasse), VI (1,5 Std., Öl), X (1 Std., Kristallmasse), XI (2 Std., halbfest), XII (2 Std.,

Tab. 4. *Analysenergebnisse*

Formel	Ber. %				Gef. % ²⁹⁾				Mol.-Gew. gef. ³⁰⁾	
	C	H	Fe	N	C	H	Fe	N		
I	C ₈ H ₂ O ₇ Fe(265,96)	36,12	0,72	21,00	—	35,97	1,01	21,2	—	31)
II	C ₉ H ₄ O ₇ Fe(279,98)	38,60	1,44	19,95	—	38,58	1,49	20,2	—	281
III	C ₈ H ₅ O ₆ NFe(264,97)	36,26	1,14	21,08	5,29	36,28	1,33	20,8	5,38	31)
IV	C ₈ H ₄ O ₈ Fe(283,97)	33,83	1,42	19,67	—	33,94	1,63	19,48	—	31)
V	C ₉ H ₆ O ₈ Fe(298,00)	36,28	2,03	18,74	—	36,54	2,02	18,46	—	402
VI	C ₁₀ H ₈ O ₈ Fe(312,02)	38,49	2,59	17,90	—	38,83	2,29	18,03	—	300
VII	C ₉ H ₆ O ₈ Fe(298,00)	36,27	2,03	18,74	—	36,49	2,19	18,74	—	31)
VIII	C ₈ H ₄ O ₈ Fe(283,97)	33,83	1,42	19,67	—	34,05	1,68	19,47	—	31)
IX	C ₁₀ H ₈ O ₈ Fe(312,02)	38,49	2,59	17,90	—	38,29	2,69	17,95	—	31)
X	C ₇ H ₄ O ₈ Fe(239,96)	35,04	1,68	23,27	—	35,36	1,95	23,26	—	364
XI	C ₈ H ₆ O ₆ Fe(253,98)	37,83	2,38	21,99	—	37,95	2,06	21,90	—	256
XII	C ₉ H ₅ O ₆ Fe(268,01)	40,33	3,01	20,84	—	40,23	3,10	20,41	—	292
XIII	C ₇ H ₅ O ₅ NFe(238,98)	35,18	2,11	23,37	5,86	35,34	2,21	23,28	5,99	31)
XIV	C ₇ H ₄ O ₅ Fe(223,96)	37,54	1,80	24,93	—	37,78	1,95	24,92	—	226
XV	C ₁₃ H ₈ O ₆ Fe(316,05)	49,40	2,55	17,67	—	50,02	2,79	17,81	—	31)
XVI	C ₁₄ H ₁₀ O ₆ Fe(330,08)	50,94	3,05	16,92	—	51,13	3,01	16,75	—	335
XVII	C ₁₃ H ₈ O ₅ Fe(300,05)	52,04	2,69	18,60	—	52,24	2,81	18,79	—	324
XVIII	C ₈ H ₆ O ₆ Fe(253,96)	37,83	2,38	21,99	—	37,94	2,30	21,94	—	480

²⁴⁾ G. PLANCHER & F. CATTADORI, *Atti Accad. Lincei Serie 5*, 13, 490 (1904).

²⁵⁾ S. M. SPATZ & H. STONE, *J. org. Chemistry* 23, 1559 (1958).

²⁶⁾ *Org. Synth. Coll. Vol.* 2, 141.

²⁷⁾ G. R. CLEMO & S. B. GRAHAM, *J. chem. Soc.* 1930, 215.

²⁹⁾ Ausgeführt von Herrn Dr. EDER, Mikroanalytisches Laboratorium, Ecole de Chimie, Genève.

³⁰⁾ Kryoskopisch in Benzol bestimmt.

³¹⁾ In Benzol nicht genügend löslich.

Öl), XIV (Reaktionstemp. 35°, 3 Std., Öl), XVI (1 Std., Öl), XVII (1 Std., Öl), XVIII (1 Std., Öl, erstarrt bei 0°).

Die weitere *Reinigung* erfolgte in den nachstehenden Fällen durch Umkristallisation aus den angegebenen Lösungsmitteln: II (Methylenchlorid-Petroläther); III, IV, VIII, IX (Aceton, unter Zusatz einiger Tropfen halbkonz. HCl); V (Benzol); VII, XV (Aceton); XVI (Petroläther); XVII²⁸⁾ (Benzol-Petroläther-Gemisch 1:1). VI, X, XI, XIII, XIV und XVIII wurden durch Vakuumsublimation, XII durch Vakuumdestillation unter den in Tab. 1 angegebenen Bedingungen gereinigt.

D. *IR-Spektren*. Die Aufnahme der Spektren erfolgte mit einem PERKIN-ELMER-Gerät mit Gitter-Prismen-Austauscheinheit, Mod. 221. Nachstehend sind lediglich die wichtigsten Absorptionsbanden in cm^{-1} angegeben. Es bedeuten: *vw* sehr schwache, *w* schwache, *m* mittelstarke, *s* starke, *vs* sehr starke Absorption, *sh* Bandenschulter, *br* breite Bande, ^{a)} $\nu\text{-CH}$, ^{b)} $\nu\text{-C}\equiv\text{O}$, ^{c)} $\nu\text{C}=\text{O}$ und ^{d)} $\nu\text{-NH}$.

Maleinsäureanhydrid-eisentetracarbonyl. In KBr: 3090^{a)} *w*, *br*, 2131^{b)}, 2087^{b)}, 2055^{b)}, 2045^{b)}, 2032^{b)}, 2017^{b)}, 1824^{c)}, 1746^{c)} alle *vs*, 1509 *vw*, 1350 *w*, 1318 *vw*, 1246 *sh*, 1220 *vs*, 1087 *s*, 1060 *w*, 889 *w*, 856 *vs*, 841 *vw*, 745 *w*, 700 *s*. In CCl_4 : 2118^{b)}, 2059^{b)}, 2047^{b)}, 2029^{b)} alle *vs*.

Citraconsäureanhydrid-eisentetracarbonyl. In KBr: 3078^{a)} *w*, 3005^{a)} *vw*, 2971^{a)} *vw*, 2940^{a)} *vw*, 2121^{b)}, 2054^{b)}, 2038^{b)}, 2019^{b)}, 2008^{b)}, 1815^{c)}, 1748^{c)} alle *vs*, 1511 *vw*, 1457 *m*, 1400 *w*, 1385 *w*, 1256 *s*, 1217 *s*, 1166 *w*, 1038 *w*, 996 *m*, 958 *m*, 875 *s*, 840 *m*, 790 *s*, 745 *w*.

Maleinimid-eisentetracarbonyl. In KBr: 3205^{d)} *vs*, 3055^{a)} *w*, 3045^{a)} *w*, 2128^{b)}, 2064^{b)}, 2048^{b)}, 2007^{b)}, 1742^{c)}, 1690^{c)}, alle *vs*, 1350 *w*, 1326 *m*, 1160 *m*, 1068 *w*, 1059 *w*, 960 *m*, 910 *w*, 747 *w*, 696 *s*.

Maleinsäure-eisentetracarbonyl. In KBr: 3035^{a)} *vw*, weitere Banden bei 3000–2500, 2126^{b)}, 2060^{b)}, 2045^{b)}, 2021^{b)}, 1686^{c)} alle *vs*, 1669^{c)} *s*, 1616 *s*, 1558 *m*, 1530 *w*, 1470 *vs*, 1451 *s*, 1400 *w*, 1364 *w*, 1315 *m*, 1230 *vs*, 974 *s*, 909 *m*, 886 *m*, 857 *w*, 742 *m*.

Maleinsäuremonomethylester-eisentetracarbonyl. In KBr: 3025^{a)} *vw*, 2964^{a)} *vw*, weitere Banden bei 2900–2500, 2110^{b)}, 2045^{b)}, 2025^{b)}, 1988^{b)}, 1720^{c)}, 1696^{c)} alle *vs*, 1508 *vw*, 1462 *s*, 1435 *s*, 1405 *m*, 1371 *w*, 1306 *w*, 1240 *vs*, 1170 *vs*, 985 *m*, 915 *w*, 874 *w*, 858 *w*, 700 *m*. In CCl_4 : 2111^{b)}, 2051^{b)}, 2041^{b)}, 2018^{b)} alle *vs*.

Maleinsäuredimethylester-eisentetracarbonyl. In CCl_4 und CS_2 : 3028^{a)} *vw*, 3002^{a)} *vw*, 2955^{a)} *w*, 2908^{a)} *vw*, 2843^{a)} *vw*, 2109^{b)}, 2048^{b)}, 2026^{b)}, 2005^{b)} alle *vs*, 1732^{c)} *s*, 1716^{c)} *s*, 1440 *s*, 1412 *m*, 1368 *w*, 1269 *w*, 1195 *s*, 1165 *s*, 1026 *w*, 980 *m*, 850 *w*, 780 *vs*, 757 *sh*.

Citraconsäure-eisentetracarbonyl. In KBr: 3038^{a)} *vw*, 2927^{a)} *vw*, weitere Banden bei 3000–2500, 2108^{b)}, 2045^{b)}, 2030^{b)}, 1996^{b)} alle *vs*, 1676^{c)} *m*, 1575 *vs*, 1537 *w*, 1480 *s*, 1445 *m*, 1384 *m*, 1335 *w*, 1269 *w*, 1219 *vs*, 1120 *w*, 1026 *m*, 914 *m*, 817 *m*, 745 *w*, 715 *m*.

Fumarsäure-eisentetracarbonyl. In KBr: 3056^{a)} *vw*, weitere Banden bei 3000–2500, 2120^{b)}, 2056^{b)} *sh*, 2045^{b)}, 2011^{b)} alle *vs*, 1684^{c)} *sh*, 1659^{c)} *vs*, 1504 *m*, 1415 *s*, 1310 *s*, 1204 *s*, 930 *m*, 754 *vw*.

Fumarsäuredimethylester-eisentetracarbonyl. In CS_2 und C_2Cl_4 : 3027^{a)}, 2997^{a)}, 2952^{a)}, 2904^{a)}, 2841^{a)} alle *vw*, 2103^{b)} *s*, 2044^{b)}, 2002^{b)}, 1711^{c)}, alle *vs*, 1476 *m*, 1432 *m*, 1299 *s*, 1242 *w*, 1183 *m*, 1153 *s*, 1020 *m*.

Acrylsäure-eisentetracarbonyl. In KBr: 3014^{a)} *vw*, 2930^{a)} *w*, weitere Banden bei 2900–2500, 2110^{b)}, 2040^{b)} *br*, 2000^{b)}, 1675^{c)} alle *vs*, 1536 *vw*, 1527 *vw*, 1474 *s*, 1430 *s*, 1363 *m*, 1294 *m*, 1230 *vs*, 1189 *m*, 1094 *vw*, 951 *sh*, 944 *m*, 925 *w*, 867 *vw*, 750 *vw*.

Acrylsäuremethylester-eisentetracarbonyl. Film: 3005^{a)} *w*, 2961^{a)} *w*, 2915^{a)} *vw*, 2856^{a)} *vw*. In Heptan: 2101^{b)}, 2036^{b)}, 2020^{b)}, 1996^{b)} alle *vs*, Film: 1713^{c)} *vs*, 1531 *w*, 1471 *m*, 1439 *s*, 1392 *s*, 1260 *m*, 1191 *sh*, 1175 *vs*, 1077 *m*, 995 *m*, 946 *w*, 853 *w*, 810 *vw*, 744 *w*.

Acrylsäureäthylester-eisentetracarbonyl. Film: 2994^{a)} *m*, 2949^{a)} *w*, 2916^{a)} *w*, 2883^{a)} *vw*. In Heptan: 2100^{b)}, 2035^{b)}, 2019^{b)}, 1996^{b)} alle *vs*, Film: 1711^{c)} *vs*, 1471 *m*, 1452 *w*, 1406 *s*, 1387 *m*, 1301 *w*, 1261 *m*, 1182 *vs*, 1096 *m*, 1072 *m*, 1030 *s*, 945 *w*, 896 *w*, 856 *w*, 808 *w*.

Acrylamid-eisentetracarbonyl. In KBr: Banden ^{d)} bei 3440–3220, 2922 *vw*, 2854 *vw*, 2100^{b)}, 2029^{b)}, 2013^{b)}, 1985^{b)}, 1650, 1623, 1601 alle *vs*, 1481 *s*, 1425 *s*, 1297 *s*, 1194 *m*, 1120 *w*, 1073 *vw*, 951 *vw*, 830 *vw*.

Acrolein-eisentetracarbonyl. In KBr: 3010^{a)} *vw*, 2827^{a)} *w*, 2100^{b)}, 2020^{b)} *br*, 1995^{b)} *sh*, 1680^{c)} alle *vs*, 1473 *m*, 1388 *m*, 1330 *w*, 1185 *m*, 1162 *s*, 945 *w*, 904 *w*.

²⁸⁾ Die Mutterlauge enthielt ferner eine leicht lösliche rote Eisencarbonylverbindung (Smp. 80–82°), die noch nicht näher untersucht wurde.

Zimtsäure-eisentetracarbonyl. In KBr: 3065^a) *w*, 3026^a) *vw*, 2925^a) *vw*, weitere Banden bei 2900–2500, 2101^b), 2038^b), 2020^b), 1981^b), 1673^c) alle *vs*, 1646 *sh*, 1596 *vw*, 1576 *vw*, 1503 *m*, 1482 *m*, 1446 *m*, 1400 *s*, *br*, 1319 *m*, 1280 *m*, 1210 *s*, 949 *w*, 761 *m*.

Zimtsäuremethylester-eisentetracarbonyl. In KBr: 3060^a), 3026^a), 2958^a), 2925^a), 2850^a) alle *vw*, 2092^b), 2025^b) *sh*, 2015^b), 1982^b), 1705^c) alle *vs*, 1634 *m*, 1595 *vw*, 1575 *vw*, 1495 *w*, 1475 *m*, 1440 *m*, 1315 *m*, 1273 *m*, 1162 *vs*, 1012 *w*, 974 *w*, 755 *m*, 686 *m*.

Zimtaldehyd-eisentetracarbonyl. In KBr: schwache Banden bei 2100–2800, 2096^b), 2032^b), 2014^b), 1980^b), 1664^c) alle *vs*, 1628 *vw*, 1595 *vw*, 1576 *vw*, 1500 *w*, 1477 *w*, 1440 *w*, 1387 *w*, 1124 *s*, 960 *w*, 758 *m*, 690 *m*.

Methacrylsäure-eisentetracarbonyl. In KBr: breite Banden bei 3100–2500, 2092^b), 2015^b) *br*, 1977^b), 1667^c) alle *vs*, 1479 *m*, 1455 *m*, 1405 *w*, 1379 *vw*, 1337 *m*, 1270 *s*, 1191 *s*, 1055 *w*, 991 *w*, 925 *w*, 800 *vw*, 762 *vw*.

E. *NMR.-Spektren*. Die NMR.-Spektren wurden mit einem VARIAN-V4300B-Spektrometer mit Feldstabilisator und Feldhomogenitätskontrolle aufgenommen. Alle Proben wurden als 10-proz. Lösungen in Aceton-*d*₆ untersucht. Die chemischen Verschiebungen wurden gegenüber Tetramethylsilan als inneren Standard gemessen und sind in Einheiten der τ -Skala angegeben³²).

Bei vielen Spektren waren die Signale infolge verringerter Spin-Gitter-Relaxationszeiten verbreitert, was vermutlich auf die Anwesenheit sehr kleiner Mengen an Fe^{III} zurückzuführen ist. Es wurde gefunden, dass sich in solchen Fällen die spektrale Auflösung durch Zugabe von wenig Zinn(II)-chlorid verbessern lässt. Zur Kontrolle, dass sich die Komplexverbindungen dabei nicht veränderten, wurden die Spektren vor und nach Zugabe von Zinn(II)-chlorid miteinander verglichen.

Wir danken Herrn J. ARCHIMANDRITIS für die Mithilfe bei der Ausführung der Versuche, den Herren Dr. E. A. C. LUCKEN und Dr. K. NOACK für Diskussionen und IR.-Messungen sowie Mrs. M. T. NEGLIA für die Aufnahme eines Teiles der NMR.-Spektren. Der INTERNATIONAL NICKEL (MOND) COMPANY LTD. sind wir für die Überlassung von Eisenpentacarbonyl zu Dank verpflichtet.

SUMMARY

From theoretical considerations, it can be predicted that electron-withdrawing substituents on an olefin will stabilize the π -bond formed by the latter with zerovalent transition metals in complexes such as π -olefin iron tetracarbonyl. In agreement with this iron tetracarbonyl complexes have been prepared with ligands such as maleic, fumaric, citraconic, acrylic, methacrylic and cinnamic acids and their derivatives. The structures of these compounds have been confirmed by analytical, IR and NMR data.

Cyanamid European Research Institute, Cologny-Genève
American Cyanamid Company, Central Res. Laboratories,
Stamford, Conn., USA.

³²) G. V. D. TIERS, J. physic. Chemistry 62, 1151 (1958).