

MASSENSPEKTROSKOPISCHE UNTERSCHIEDUNG GEOMETRISCH ISOMERER ÜBERGANGSMETALL- π -KOMPLEXE

J. MÜLLER, G. E. HERBERICH und H. MÜLLER

Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Universität München (Deutschland)

(Eingegangen den 17. Oktober 1972)

SUMMARY

The mass spectra and the fragmentation behavior are reported and interpreted for the geometrical isomers of cyclopentadiene-iron tricarbonyl complexes in which the 5-position of the π -bonded ring bears two different substituents. By considering one of the decomposition sequences emanating from the molecular ion, characterized by the radical scission of the *exo* substituent, it is possible to assign unequivocally the structure of a given compound without examining the spectrum of its geometrical isomer. The principle by means of which the distinction can be made is apparently generally applicable to all *exo-endo* isomeric pairs of transition metal π -complexes.

ZUSAMMENFASSUNG

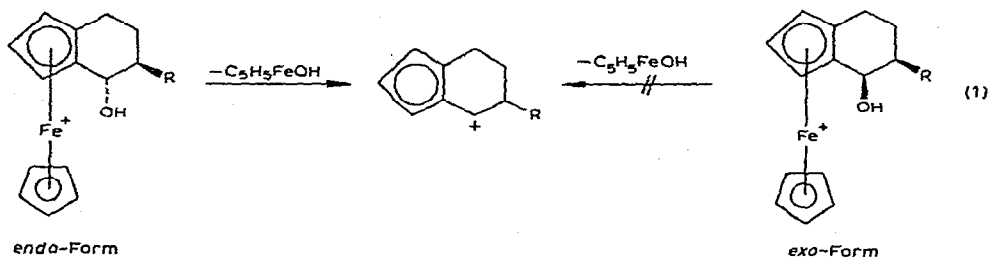
Die Massenspektren und das Fragmentierungsverhalten geometrischer Isomerer von Tricarbonyl(cyclopentadien)eisen-Komplexen, die in 5-Stellung des π -gebundenen Ringes zwei unterschiedliche Substituenten tragen, werden beschrieben und interpretiert. Anhand einer vom Molekül-Ion ausgehenden Abbaufolge, die durch die radikalische Abspaltung des *exo*-ständigen Substituenten charakterisiert ist, lässt sich die Konstitution einer gegebenen Verbindung auch ohne Kenntnis des Spektrums ihres geometrischen Isomeren eindeutig ermitteln. Das Unterscheidungsprinzip ist offenbar allgemein auf *exo-endo*-Isomerenpaare von Übergangsmetall- π -Komplexen anwendbar.

EINLEITUNG

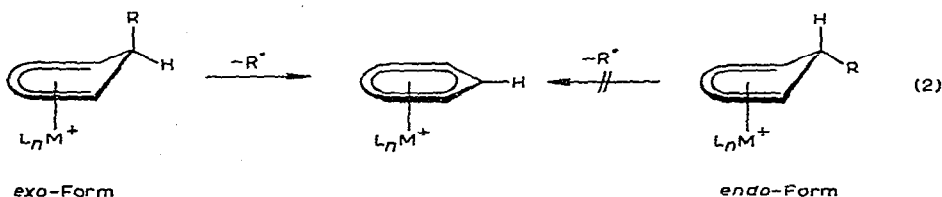
Die massenspektroskopische Unterscheidung stereoisomerer Verbindungen ist im allgemeinen sehr schwierig. Sie gelingt nur, wenn günstige strukturelle Voraussetzungen erfüllt sind und insbesondere die Ionisierung keine Isomerisierungsvorgänge am sterisch aktiven Zentrum auslöst. Solche Voraussetzungen sind offensichtlich gegeben bei metallorganischen Komplexen mit π -gebundenen cyclischen Liganden, die Substituenten in *endo*- bzw. *exo*-Position bezüglich des Metallatoms enthalten. Nach den bisher vorliegenden Untersuchungen unterscheiden sich die Massenspektren derartiger geometrischer Isomerenpaare in signifikanter Weise.

Im Hinblick auf die Wechselwirkungen, die das unterschiedliche elektronenstossinduzierte Fragmentierungsverhalten von *endo-exo*-Isomerenpaaren bedingen, lassen sich zwei Fälle unterscheiden:

1. Die schon länger bekannten sterischen Wechselwirkungen beeinflussen vorwiegend Umlagerungsprozesse und wurden an einigen geometrisch isomeren Ferrocenderivaten beobachtet¹⁻³. Ein Beispiel zeigt das nachstehende Reaktionsschema (1). Die Übertragung der OH-Gruppe auf das Eisenatom mit nachfolgender Eliminierung eines C_5H_5FeOH -Teilchens ist geometrisch dann günstig, wenn der Substituent die *endo*-Position zum Metall einnimmt; das Folge-Ion tritt daher im Spektrum des *endo*-Isomeren mit sehr hoher Intensität auf¹, erscheint dagegen bei der *exo*-Verbindungen nur mit sehr geringer Häufigkeit.



2. Auf elektronische Wechselwirkungen lässt sich die sehr leicht erfolgende radikalische Abspaltung eines *exo*-ständigen Substituenten an einem sp^3 -Zentrum eines π -gebundenen cyclischen Olefins zurückführen; allgemein formuliert ($L =$ Gegenligand):



Diese Art der Fragmentierung wurde bisher an Tricarbonyl(cycloheptatrien)chrom-Derivaten eingehend untersucht⁴ und wurde darüber hinaus auch beim Zerfall von Cyclopentadienyl(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopentadien)rhodium beobachtet⁵. Sie ist zugleich der wichtigste Aspekt der vorliegenden Arbeit.

Um zu prüfen, ob das geschilderte Abbauprinzip (2) von allgemeinerer Gültigkeit bei Übergangsmetall- π -Komplexen ist, wurden die Massenspektren folgender Tricarbonyl(cyclopentadien)eisen-Derivate untersucht:

	R	R'		R	R'	
	(I)	CH ₃	CH ₃	(IIIb)	CH ₂ OH	C ₂ H ₅
	(IIa)	CH ₃	CH ₂ OH	(IVa)	CH ₃	CH ₂ OCH ₃
	(IIb)	CH ₂ OH	CH ₃	(IVb)	CH ₂ OCH ₃	CH ₃
	(IIIa)	C ₂ H ₅	CH ₂ OH	(Va)	CH ₃	CO ₂ C ₂ H ₅

Der Zerfall dieser Verbindungen, über deren Synthese bereits ausführlich berichtet wurde^{6,*}, zeigt über die durch die verschiedene Stellung der Substituenten R und R' bedingten Unterschiede hinaus eine Reihe weiterer interessanter Erscheinungen, die für das Verständnis der massenspektroskopischen Fragmentierung metallorganischer Komplexe von allgemeiner Bedeutung sind.

MASSENSPEKTROSKOPISCHE ERGEBNISSE

Die Massenspektren der Komplexe (Tabellen 1–4, Fig. 1) sind reich an Fragment-Ionen. Die hohe Zahl beobachteter "metastabiler Peaks" gestattet jedoch in allen Fällen, vollständige Fragmentierungsschemata aufzustellen.

Die Intensitäten der Molekül-Ionen sind bis auf den Fall (I) sehr gering. Die primären Zerfallsprozesse der Molekül-Ionen folgen zwei Wegen, die zusammen mit der sich jeweils anschliessenden Bruchstückbildung aus Gründen der besseren Übersicht getrennt behandelt werden sollen. Der eine Abbauweg beginnt mit dem radikalischen Verlust des *exo*-ständigen Substituenten R, die nachfolgende schrittweise CO-Eliminierung endet vorläufig beim Bruchstück $\text{FeC}_5\text{H}_4\text{R}'^+$. Der andere Weg führt über die für Metallcarbonylverbindungen charakteristische sukzessive Abspaltung der CO-Liganden⁷ zunächst zum Fragment $\text{FeC}_5\text{H}_4\text{RR}'^+$. (In den Konstitutionsformeln der metallhaltigen Ionen erscheint das Pluszeichen stets am

TABELLE 1

MASSENSPEKTRUM VON TRICARBONYL(5,5-DIMETHYLCYCLOPENTADIEN)EISEN (I)

<i>m/e</i>	Ion	Relative Intensität
234	$(\text{CO})_3\text{FeC}_7\text{H}_{10}^+$	7.2
219	$(\text{CO})_3\text{FeC}_6\text{H}_7^+$	0.8
206	$(\text{CO})_2\text{FeC}_7\text{H}_{10}^+$	30
191	$(\text{CO})_2\text{FeC}_6\text{H}_7^+$	4.5
178	$(\text{CO})\text{FeC}_7\text{H}_{10}^+$	18
176	$(\text{CO})\text{FeC}_7\text{H}_8^+$	4.3
163	$(\text{CO})\text{FeC}_6\text{H}_7^+$	7.3
150	$\text{FeC}_7\text{H}_{10}^+$	36
148	FeC_7H_8^+	20
135	FeC_6H_7^+	28
134	FeC_6H_6^+	100
84	FeCO^+	6.2
81	FeC_2H^+	5.9
79	C_6H_7^+	13
77	C_6H_5^+	5.9
71	FeCH_3^+	2.7
57	FeH^+	16
56	Fe^+	54

* Die noch nicht beschriebenen Komplexe (IIIa) und (IIIb) der Äthyl-Reihe wurden analog wie (IIa) und (IIb)⁶ synthetisiert. Bemerkenswerterweise wurde bei der Umsetzung von 5-Äthyl-5-hydroxymethylcyclopentadien mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ ein Isomerenverhältnis (IIIa)/(IIIb) = 10/1 beobachtet, während in der Methyl-Reihe das Isomerenverhältnis (IIa)/(IIb) = 4/1 betrug⁶.

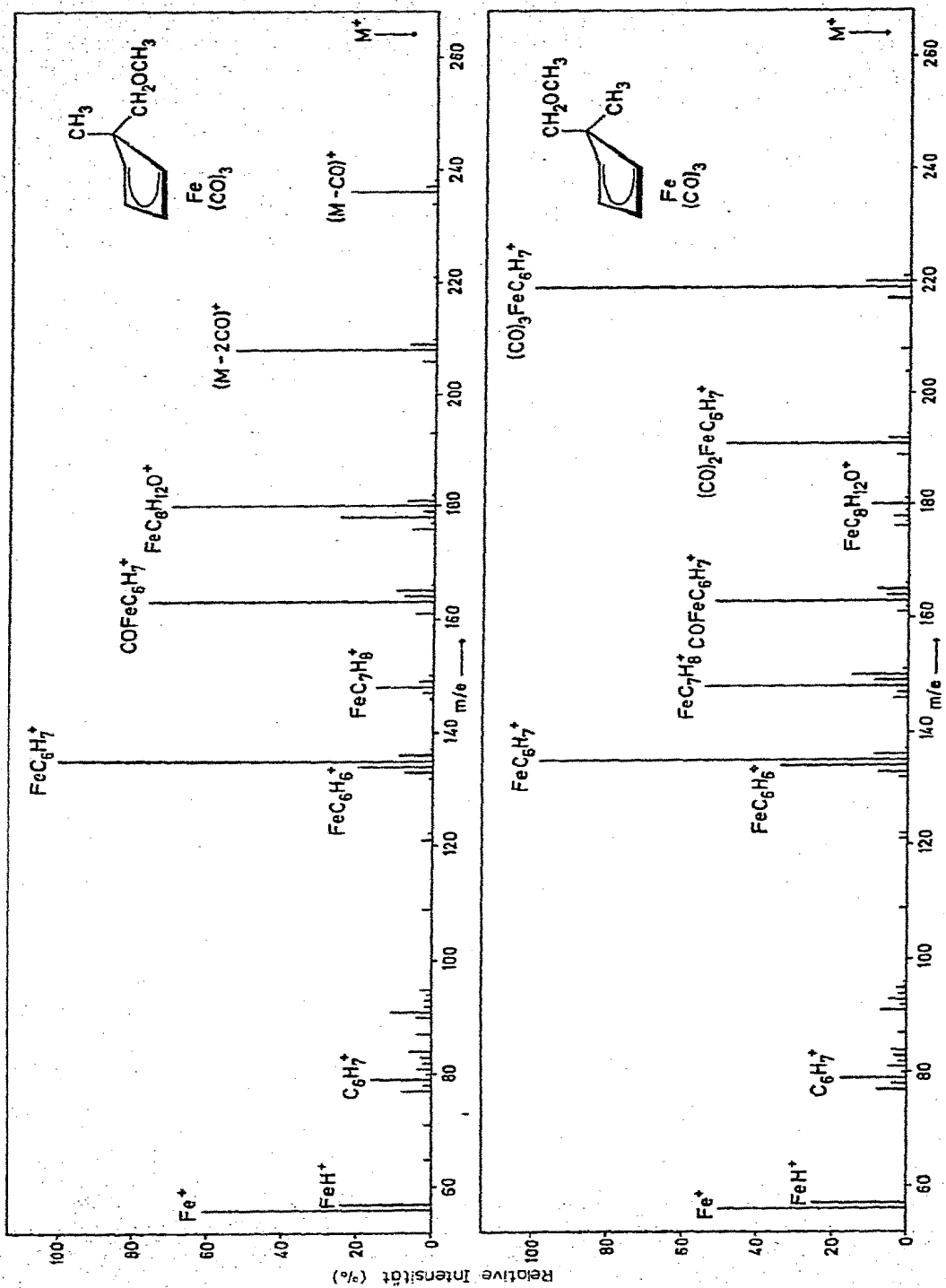


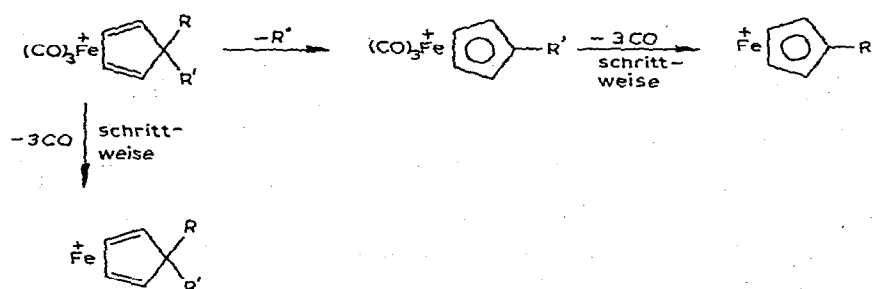
Fig. 1. Massenspektren von Tricarbonyl[5-exo-methyl-5-endo-(methoxymethyl)cyclopentadien]eisen (IVa) und Tricarbonyl[5-endo-methyl-5-exo-(methoxymethyl)cyclopentadien]eisen (IVb).

TABELLE 2

 MASSENSPEKTREN VON TRICARBONYL[5-*exo*-METHYL-5-*endo*-(HYDROXYMETHYL)CYCLOPENTADIEN]EISEN (IIa) UND TRICARBONYL[5-*endo*-METHYL-5-*exo*-(HYDROXYMETHYL)CYCLOPENTADIEN]EISEN (IIb)

m/e	Ion	Relative Intensität	
		(IIa)	(IIb)
250	(CO) ₃ FeC ₇ H ₁₀ O ⁺		0.2
235	(CO) ₃ FeC ₆ H ₇ O ⁺	0.2	
222	(CO) ₂ FeC ₇ H ₁₀ O ⁺	19	2.2
219	(CO) ₃ FeC ₆ H ₇ ⁺		95
207	(CO) ₂ FeC ₆ H ₇ O ⁺	1.0	
194	(CO)FeC ₇ H ₁₀ O ⁺	57	9.0
191	(CO) ₂ FeC ₆ H ₇ ⁺		50
179	(CO)FeC ₆ H ₇ O ⁺	1.6	
166	FeC ₇ H ₁₀ O ⁺	82	30
164	FeC ₇ H ₉ O ⁺	20	9.7
163	(CO)FeC ₆ H ₇ ⁺		50
151	FeC ₆ H ₇ O ⁺	16	58
148	FeC ₇ H ₉ ⁺	78	97
136	FeC ₆ H ₉ ⁺	15	8.0
135	FeC ₆ H ₇ ⁺	15	96
134	FeC ₆ H ₈ ⁺	43	41
122	FeC ₅ H ₆ ⁺	2.5	2.5
121	FeC ₅ H ₅ ⁺	13	11
95	C ₆ H ₆ OH ⁺	11	4.9
91	C ₇ H ₇ ⁺	43	18
84	FeCO ⁺	8.7	7.0
81	FeC ₂ H ⁺	13	12
79	C ₆ H ₇ ⁺	37	40
77	C ₆ H ₅ ⁺	21	21
73	FeOH ⁺	30	25
57	FeH ⁺	15	34
56	Fe ⁺	100	100

Fe-Atom, womit der Ort der vermutlich grössten positiven Ladungsdichte angedeutet sei.)



1. Die primäre Radikalabspaltung

Die primäre Abspaltung des Radikals R ist insofern ungewöhnlich, als sie

TABELLE 3

MASSENSPEKTREN VON TRICARBONYL[5-*exo*-ÄTHYL-5-*endo*-(HYDROXYMETHYL)-CYCLOPENTADIEN]EISEN (IIIa) UND TRICARBONYL[5-*endo*-ÄTHYL-5-*exo*-(HYDROXYMETHYL)CYCLOPENTADIEN]EISEN (IIIb)

<i>m/e</i>	Ion	Relative Intensität	
		(IIIa)	(IIIb)
264	(CO) ₃ FeC ₈ H ₁₂ O ⁺	<0.1	<0.1
236	(CO) ₂ FeC ₈ H ₁₂ O ⁺	19	1.1
235	(CO) ₃ FeC ₆ H ₇ O ⁺	2.1	
233	(CO) ₃ FeC ₇ H ₉ ⁺		76
208	(CO)FeC ₈ H ₁₂ O ⁺	66	7.4
207	(CO) ₂ FeC ₆ H ₇ O ⁺	5.9	
205	(CO) ₂ FeC ₇ H ₉ ⁺		46
180	FeC ₈ H ₁₂ O ⁺	100	32
179	(CO)FeC ₆ H ₇ O ⁺	10.0	
178	FeC ₈ H ₁₀ O ⁺	12	3.3
177	(CO)FeC ₇ H ₉ ⁺		46
162	FeC ₈ H ₁₀ ⁺	39	29
160	FeC ₈ H ₈ ⁺	57	18
152	FeC ₆ H ₈ O ⁺		15
151	FeC ₆ H ₇ O ⁺	43	23
150	FeC ₇ H ₁₀ ⁺	12	7.6
149	FeC ₇ H ₉ ⁺	10.0	64
148	FeC ₇ H ₈ ⁺	48	16
147	FeC ₇ H ₇ ⁺	17	40
134	FeC ₆ H ₆ ⁺	22	100
122	FeC ₅ H ₆ ⁺	20	13
121	FeC ₅ H ₅ ⁺	12	22
95	C ₆ H ₇ O ⁺	5.7	5.6
91	C ₇ H ₇ ⁺	27	20
84	FeCO ⁺	7.9	7.4
81	FeC ₂ H ⁺	6.3	6.2
79	C ₆ H ₇ ⁺	12	13
77	C ₆ H ₅ ⁺	11	13
73	FeOH ⁺	68	26
57	FeH ⁺	6.3	7.0
56	Fe ⁺	74	77

ähnlich leicht abläuft wie die CO-Eliminierung. Zugleich stellt sie einen der wenigen Prozesse dar, die nicht von einem "metastabilen Peak" begleitet werden, ein Hinweis auf sehr hohe Zerfallsgeschwindigkeit (hoher Frequenzfaktor bei einfachen homolytischen Bindungsbrüchen ohne Umlagerung). Aus Messungen von Aufttrittspotentialen ist bekannt, dass die Abspaltung des ersten CO-Liganden aus dem Molekül-Ion eines Aromaten- oder Olefinmetall-carbonyl-Komplexes, der mehrere CO-Gruppen enthält, einen Energieaufwand von weniger als 1 eV erfordert⁸⁻¹⁰. Für den radikalischen Verlust des *exo*-ständigen Substituenten R ist also ein ähnlich niedriger Energiebetrag anzunehmen.

Als treibendes Moment für die Radikaleliminierung ist die Aromatisierung des π -gebundenen Fünfrings und die damit erreichbare Edelgaskonfiguration des Metallatoms im Fragment-Ion (CO)₃FeC₅H₄R⁺ anzusehen. Die Stereospezifität der

TABELLE 4

MASSENSPEKTRUM VON TRICARBONYL[5-*exo*-METHYL-5-*endo*-(ÄTHOXYCARBONYL)CYCLOPENTADIEN]EISEN (Va)

<i>m/e</i>	Ion	Relative Intensität
292	(CO) ₃ FeC ₉ H ₁₂ O ₂ ⁺	<0.01
277	(CO) ₃ FeC ₈ H ₉ O ₂ ⁺	0.2
264	(CO) ₂ FeC ₉ H ₁₂ O ₂ ⁺	23
249	(CO) ₂ FeC ₈ H ₉ O ₂ ⁺	0.6
247	(CO) ₃ FeC ₇ H ₇ O ⁺	0.7
236	(CO)FeC ₉ H ₁₂ O ₂ ⁺	69
221	(CO)FeC ₈ H ₉ O ₂ ⁺	2.1
219	(CO) ₂ FeC ₇ H ₇ O ⁺	4.4
208	FeC ₉ H ₁₂ O ₂ ⁺	73
193	FeC ₈ H ₉ O ₂ ⁺	7.2
191	(CO)FeC ₇ H ₇ O ⁺	15
180	FeC ₈ H ₁₂ O ⁺	12
178	FeC ₈ H ₁₀ O ⁺	27
165	FeC ₇ H ₉ O ⁺	100
163	FeC ₇ H ₇ O ⁺	6.7
150	FeC ₆ H ₆ O ⁺	34
136	FeC ₆ H ₈ ⁺	24
135	FeC ₆ H ₇ ⁺	66
134	FeC ₆ H ₆ ⁺	66
121	FeC ₅ H ₅ ⁺	31
84	FeCO ⁺	11
81	FeC ₂ H ⁺	5.6
79	C ₆ H ₇ ⁺	26
77	C ₆ H ₅ ⁺	13
73	FeOH ⁺	4.1
57	FeH ⁺	28
56	Fe ⁺	60

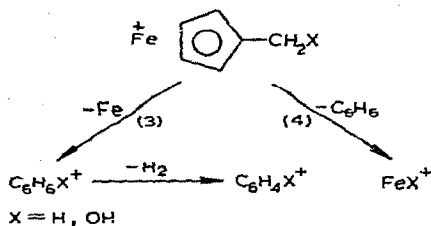
Reaktion beruht auf der im Vergleich zur C-R_{endo}-Bindung geringeren Festigkeit der C-R_{exo}-Bindung, auf einem Phänomen also, welches sich auch durch IR- und NMR-spektroskopische Befunde an anderen metallorganischen *endo-exo*-Isomerenpaaren zu erkennen gibt¹¹. Zwei Effekte, die zu einer Schwächung der C-R_{exo}-Bindung beitragen könnten, werden diskutiert: ein Hyperkonjugationseffekt (hyperkonjugative Wechselwirkung zwischen dem $\sigma_{C-R_{exo}}$ -Orbital und den benachbarten π -Orbitalen des Ringliganden, die Elektronendichte aus dem $\sigma_{C-R_{exo}}$ -Orbital abzieht)¹¹ sowie ein Rückbindungseffekt (Übertragung von *d*-Elektronendichte vom Metall in das $\sigma_{C-R_{exo}}^*$ -Orbital)⁴.

Die relativen Intensitäten der durch Verlust des Substituenten in *exo*-Position entstehenden Ionen (CO)_{*n*}FeC₅H₄R'⁺ (*n*=3-0) steigen in Abhängigkeit von R gemäss der Reihe CH₃ < C₂H₅ \ll CH₂OH \leq CH₂OCH₃ an. Daraus folgt, dass R umso leichter eliminiert wird, je stabiler das abgespaltene Radikal R[•] ist.

Der primäre radikalische Verlust von R_{exo} erfolgt stereospezifisch, d.h. im Spektrum eines reinen geometrischen Isomeren finden sich nur die (CO)_{*n*}FeC₅H₄R'⁺-Fragmente, dagegen keine Bruchstücke der Zusammensetzung (CO)_{*n*}FeC₅H₄R⁺. Damit ist bereits anhand des Massenspektrums eines Isomeren die eindeutige

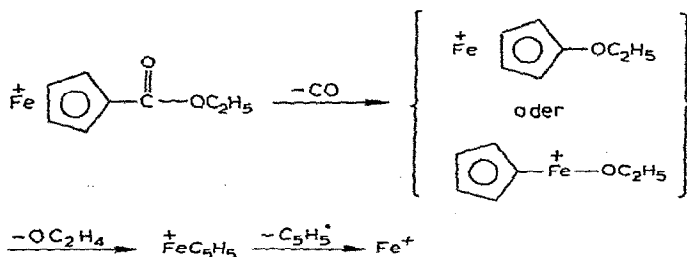
Zuordnung zur *endo*- bzw. *exo*-Reihe möglich. Anders als etwa bei organischen Stereoisomerenpaaren, deren Massenspektren meist nur graduelle Intensitätsunterschiede bestimmter Ionen aufweisen, ist die Kenntnis des Spektrums beider geometrischer Isomere hier nicht vonnöten.

Der weitere Abbau des Fragmentes $\text{FeC}_5\text{H}_4\text{R}'^+$ hängt vom Rest R' ab. Für $\text{R}'=\text{CH}_3$ [(I), (IIb), (IVb)] und für $\text{R}'=\text{CH}_2\text{OH}$ [(IIa), (IIIa)] ergeben sich zwei Möglichkeiten:

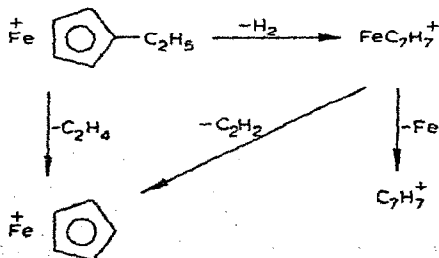


Beide Abbauwege dürften mit einer Ringerweiterung des Liganden einhergehen. Würde etwa im Prozess (3) keine Ringerweiterung erfolgen, so müsste die Ladung am Metall verbleiben, da ein Cyclopentadienylradikal ein höheres Ionisierungspotential besitzt als das Fe-Atom¹². Unter den möglichen Formen des in Prozess (4) eliminierten C_6H_6 ist die des Benzols viel wahrscheinlicher als die weitaus energiereichere des Fulvens. Im Falle $\text{R}'=\text{CH}_2\text{OCH}_3$ [(IVa)] wird durch Verlust von Formaldehyd ebenfalls das Fragment $\text{FeC}_5\text{H}_4\text{CH}_3^+$ gebildet, das, wie geschildert, weiter zerfällt.

Das aus (Va) entstandene Ion $\text{FeC}_5\text{H}_4\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5^+$ eliminiert zunächst CO und verhält sich damit ebenso wie andere π -Aromatenmetall-Ionen mit Esterfunktionen^{9,13,14}. Die Fragmentierungscharakteristik des entstandenen Ions $\text{FeC}_5\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5^+$ lässt keine eindeutigen Schlüsse auf seine Struktur zu.



Beim Zerfall des aus (IIIb) gebildeten Fragmentes $\text{FeC}_5\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_5^+$ entsteht u.a. das Ion FeC_7H_7^+ , dessen weiterer Abbau vermuten lässt, dass es einen π -gebundenen

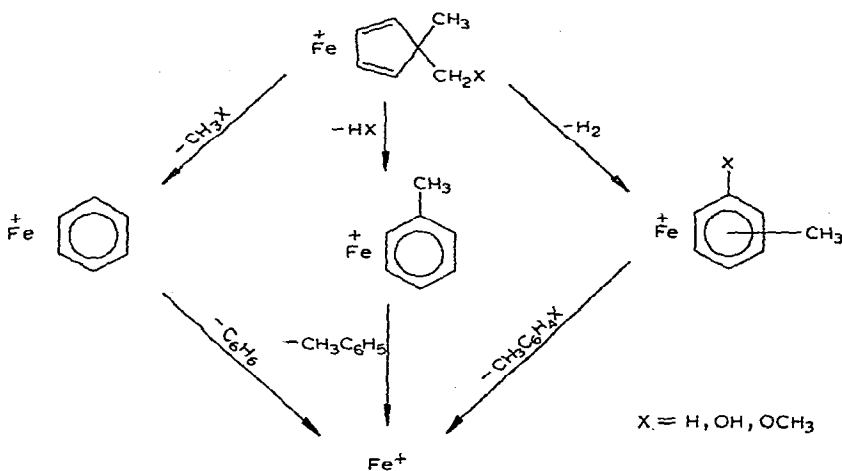


Tropylium-Liganden enthält; gestützt wird diese Vermutung auch durch Ergebnisse der Untersuchung des Zerfalls von Vinylferrocenen¹⁵.

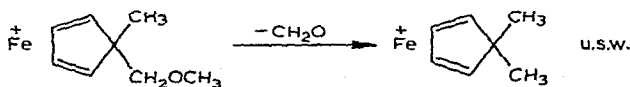
2. Der Zerfall des Fragment-Ions $\text{FeC}_5\text{H}_4\text{RR}'^+$

Das Bruchstück $\text{FeC}_5\text{H}_4\text{RR}'^+$, welches durch sukzessive Eliminierung der drei CO-Liganden aus dem Molekül-Ion entsteht, zerfällt nicht in einfacher Weise durch Metall-Ligand-Spaltung wie z.B. das Butadien-eisen-¹⁶ oder das Cyclobutadien-eisen-Ion¹⁶⁻¹⁸; vielmehr findet eine Reihe von Partialfragmentierungen des π -gebundenen Olefins statt. Auch diese Abbauprozesse werden zwar durch die Stellung der Substituenten am Fünfring beeinflusst, doch ist eine Unterscheidung der geometrischen Isomeren auf diesem Wege weitaus schwieriger als anhand der primären Radikaleliminierung des Molekül-Ions. Dieser Abschnitt beschränkt sich auf einige besonders charakteristische Zerfallsweisen der Ionen $\text{FeC}_5\text{H}_4\text{RR}'^+$.

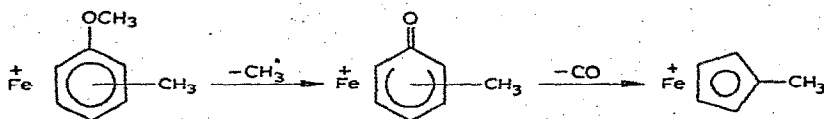
Bei der wichtigsten Gruppe von Fragmentierungen wird unter Eliminierung von Neutramolekülen eine zusätzliche C-C-Doppelbindung gebildet, deren π -Elektronen mit dem Metall in Wechselwirkung treten und dessen Elektronenmangel vermindern. Unter den möglichen Strukturen des neugebildeten Liganden erscheint die eines π -gebundenen Benzolmoleküls als plausibelste. Die hohe Bildungstendenz von Benzol-eisen-Ionen manifestiert sich beispielsweise auch im Fragmentierungsverhalten von Cyclohexadieneisentricarbonylen¹⁹⁻²¹.



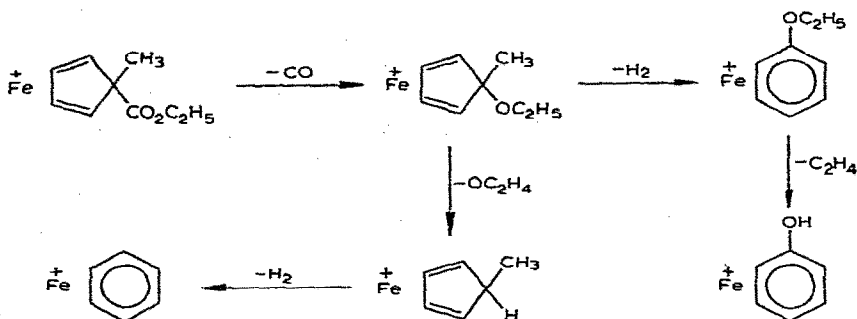
Im Falle $\text{X} = \text{OCH}_3$ [(IVa) und (IVb)] ist zusätzlich Formaldehydabspaltung möglich:



Bemerkenswert ist hier auch der Weiterzerfall des durch H_2 -Abspaltung gebildeten Fragments $\text{FeC}_5\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{OCH}_3^+$, der offenbar über eine Cyclohexadienyl-metall-Spezies abläuft (den analogen radikalischen Verlust der CH_3 -Gruppe zeigt auch das aus $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3$ entstehende $\text{CrC}_6\text{H}_5\text{OCH}_3^+$ -Ion⁹):



Das aus dem Ester (Va) gebildete Fragment-Ion $\text{FeC}_5\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5^+$ zerfällt im Anschluss an die für π -gebundene Ester typische CO-Eliminierung ebenfalls unter Bildung von Ionen mit Benzol-eisen-Struktur:



In allen Massenspektren tritt das Ion $\text{FeC}_5\text{H}_4\text{R}^+$ auf. In den Fällen der Komplexe (IIa), (IIb), (IIIa), (IIIb) und (IVb) kommt für seine Bildung ausschliesslich die radikalische Eliminierung des *endo*-ständigen Substituenten R' aus dem Fragment $\text{FeC}_5\text{H}_4\text{RR}'^+$ in Betracht (bei den übrigen Komplexen existieren noch andere Möglichkeiten für die Entstehung von $\text{FeC}_5\text{H}_4\text{R}^+$). Aus der Tatsache, dass der Verlust von R' erst nach vollständiger CO-Eliminierung eintritt, lässt sich auf den vergleichsweise hohen Energiebedarf der Radikalabspaltung aus der *endo*-Position schliessen. Leider ist keine Entscheidung darüber möglich, ob das Ion $\text{FeC}_5\text{H}_4\text{RR}'^+$ auch unter radikalischer Eliminierung des *exo*-ständigen Substituenten R zerfallen kann, denn weder die Abspaltung von R' noch die von R sind durch "metastabile Peaks" gekennzeichnet. Somit bleibt die interessante Frage offen, ob der Verlust aller drei CO-Liganden nur eine Aufhebung oder sogar eine Umkehrung der Stereospezifität der Radikalabspaltung nach sich zieht.

EXPERIMENTELLES

Massenspektren

Die Massenspektren wurden mit einem Atlas-CH4-Gerät unter Verwendung der Ionenquelle TO4 aufgenommen. Die Probenverdampfung erfolgte über ein heizbares Direkteinlasssystem. Die Elektronenenergie betrug 50 eV, die Ionenbeschleunigungsspannung 3000 V. Zur Registrierung der Spektren diente ein Faraday-Ionenauffänger. Die in den Tabellen angegebenen Ionenintensitäten wurden hinsichtlich der Isotopenbeiträge von Nachbar-Ionen korrigiert, die Spektren in der Abbildung sind dagegen unkorrigiert.

Darstellung der Komplexe (IIIa) und (IIIb)

(1) 5-Äthyl-5-(hydroxymethyl)cyclopentadien. 2-Oxo-1-äthyl-1-(äthoxycarbo-

nyl)cyclopentan²², dargestellt aus käuflichem 2-Oxo-1-(äthoxycarbonyl)cyclopentan, wurde nach den in der Methyl-Reihe⁶ verwendeten Verfahren durch Reduktion (mit NaBH₄ in C₂H₅OH; Ausb. 75%; Kp.₈ 122–124°) und Wasserabspaltung (mit P₄O₁₀ in Benzol; Ausb. 81%; Kp.₉ 73–74°) in 3-Äthyl-3-(äthoxycarbonyl)cyclopenten-(1) [¹H-NMR-Spektrum (20°, 60 MHz, in CCl₄): τ 4.14–4.42 (mehrere Linien, 2H), 5.89 (q, 2H, $J=7$ Hz), 7.5–8.5(m, 6H), 8.77(t, 3H, $J=7$ Hz), 9.17(t, 3H, $J=7$ Hz)] übergeführt. Bromierung (mit *N*-Bromsuccinimid in CCl₄; Rohausb. 88%; Kp.₁₅ 124–125°) und thermische Dehydrobromierung (an basischem Al₂O₃; Ausb. 50%; Kp.₈ 71–72°) ergab 5-Äthyl-5-(äthoxycarbonyl)cyclopentadien [¹H-NMR-Spektrum (20°, 60 MHz, in CCl₄): τ 3.64(s, 4H), 5.92(q, 2H, $J=7$ Hz), 8.13(q, 2H, $J=7$ Hz), 8.79(t, 3H, $J=7$ Hz), 9.17(t, 3H, $J=7$ Hz)], welches dann reduziert wurde (mit LiAlH₄ in Diäthyläther; Ausb. 62%; Kp.₉ 77–78°) zum 5-Äthyl-5-(hydroxymethyl)cyclopentadien [¹H-NMR-Spektrum (20°, 60 MHz, in CCl₄): τ 3.68(s, 4H), 6.53(s, 2H), 6.89(s, 1H), 8.25(q, 2H, $J=7$ Hz), 9.23(t, 3H, $J=7$ Hz)].

(2) Tricarbonyl[5-*exo*-äthyl-5-*endo*-(hydroxymethyl)cyclopentadien]eisen (IIIa) und Tricarbonyl[5-*endo*-äthyl-5-*exo*-(hydroxymethyl)cyclopentadien]eisen (IIIb). 1.4 g (11.3 mMol) 5-Äthyl-5-(hydroxymethyl)cyclopentadien und 6.4 g (17.6 mMol) Fe₂(CO)₉ wurden in 60 ml Diäthyläther 24 Stdn. bei 20° gerührt. Aufarbeitung wie in der Methyl-Reihe⁶ ergab 1.14 g (IIIa) [Ausb. 38%; gelbe Nadeln, Fp. 63°; ¹H-NMR-Spektrum (20°, 60 MHz, in C₆D₆): τ 5.17("t", 2H, $N=5$ Hz), 6.24(d, 2H, $J=4.5$ Hz), 7.40("t", 2H, $N=5$ Hz), 8.49(t, breit, 1H), 8.95(q, 2H, $J=7$ Hz), 9.46(t, 3H, $J=7$ Hz)] und 0.11 g (IIIb) [Ausb. 3.7%; gelbe Nadeln, Fp. 66°; ¹H-NMR-Spektrum (20°, 60 MHz, in C₆D₆): τ 5.52("t", 2H, $N=5$ Hz), 7.87(d, 2H, $J=5.5$ Hz), 8.04("t", 2H, $N=5$ Hz), 8.63(q, 2H, $J=7$ Hz), 9.1(breit, 1H), 9.65(t, 3H, $J=7$ Hz)]. (Gef. für (IIIa): C, 50.01; H, 4.55; Fe, 21.01. Gef. für (IIIb): C, 50.38; H, 4.82; Fe, 21.18. C₁₁H₁₂FeO₄ ber.: C, 50.03; H, 4.58; Fe, 21.15%.)

DANK

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bad Godesberg, und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Untersuchungen.

LITERATUR

- 1 H. Egger, *Monatsh. Chem.*, 97 (1966) 602.
- 2 H. Egger und H. Falk, *Tetrahedron Lett.*, (1966) 437.
- 3 H. Egger und H. Falk, *Monatsh. Chem.*, 97 (1966) 1590.
- 4 J. Müller und K. Fenderl, *Chem. Ber.*, 103 (1970) 3128.
- 5 K. Moseley und P. M. Maitlis, *Chem. Commun.*, (1969) 616.
- 6 H. Müller und G. E. Herberich, *Chem. Ber.*, 104 (1971) 2772.
- 7 J. Müller, *Angew. Chem.*, 84 (1972) 725; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 11 (1972) 653.
- 8 R. E. Winters und R. W. Kiser, *J. Organometal. Chem.*, 4 (1965) 190.
- 9 J. Müller und P. Göser, *Chem. Ber.*, 102 (1969) 3314.
- 10 J. Müller und M. Herberhold, *J. Organometal. Chem.*, 13 (1968) 399.
- 11 I. U. Khand, P. L. Pauson und W. E. Watts, *J. Chem. Soc. C*, (1969) 2024.
- 12 J. Müller und L. D'Or, *J. Organometal. Chem.*, 10 (1967) 313.
- 13 J. Müller und B. Mertschenk, *J. Organometal. Chem.*, 34 (1972) 165.
- 14 M. Cais, M. S. Lupin, N. Maoz und J. Sharvit, *J. Chem. Soc. A*, (1968) 3086.

- 15 D. T. Roberts, W. F. Little und M. M. Bursey, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90 (1968) 973.
- 16 R. G. Amiet, P. C. Reeves und R. Pettit, *Chem. Commun.*, (1967) 1208.
- 17 G. F. Emerson, L. Watts und R. Pettit, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87 (1965) 131.
- 18 O. S. Mills und A. D. Redhouse, *Chem. Commun.*, (1966) 444.
- 19 R. E. Winters und R. W. Kiser, *J. Phys. Chem.*, 69 (1965) 3198.
- 20 W. G. Dauben und M. E. Lorber, *Org. Mass Spectrom.*, 3 (1970) 211.
- 21 M. A. Haas und J. M. Wilson, *J. Chem. Soc. B*, (1968) 104.
- 22 F. H. Case und E. E. Reid, *J. Amer. Chem. Soc.*, 50 (1928) 3062.