

MASSENSPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN AN OLEFIN-ISONITRIL-EISENDICARBONYL-KOMPLEXEN *

PETER MERBACH *, PETER WÜRSTL, HANS-JÜRGEN SEIBOLD und WERNER POPP
Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg, 8520 Erlangen (B.R.D.)
 (Eingegangen den 15. Oktober 1979)

Summary

The mass spectra of the isonitrile complexes $\text{oleneFe}(\text{CO})_2\text{CNL}$ (olene, see Table 1, $L = \text{Me, Et, SiMe}_3, \text{GeMe}_3, \text{SnMe}_3$) are summarized and a comparative discussion is given. Whilst the successive loss of CO and the elimination of the intact isonitrile or olefin ligands are similar processes for all compounds, there are important differences in the fragmentations of the complexed olefin ligands, which are therefore noteworthy.

Zusammenfassung

Die Massenspektren der Isonitrilkomplexe $\text{olenFe}(\text{CO})_2\text{CNL}$ (olen, L: siehe Tab. 1) werden tabellarisch zusammengefasst und vergleichend diskutiert. Während die sukzessive Abspaltung von CO sowie die Eliminierung der intakten Isonitril- oder Olefin-Liganden allen Verbindungen gemeinsam sind, weichen die Abbauprozesse der komplex gebundenen Olefinliganden erheblich voneinander ab und sind daher von besonderem Interesse.

Einleitung

Durch Alkylierung von Olefin-cyano-dicarbonyl-ferraten(0) $\text{olenFe}(\text{CO})_2\text{CN}^{\ominus}$ bzw. deren Umsetzung mit R_3SiX , R_3GeX und R_3SnX ($\text{R} = \text{CH}_3$; $\text{X} = \text{Cl}$) konnten in jüngster Zeit zahlreiche Olefin-dicarbonyl-isonitril-eisen(0)-Komplexe $\text{olenFe}(\text{CO})_2\text{CNL}$ (olen, L: siehe Tab. 1) synthetisiert werden. Diese Verbindungen sind bezüglich der Darstellungsmethode sowie der IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren teils bereits publiziert [1], teils wird darüber demnächst berichtet werden [2]. Im Falle von $\text{C}_6\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNC}_2\text{H}_5$ ($\text{C}_6\text{H}_8 = \text{Cyclohexa-1,3-dien}$) sind zusätzlich die Röntgenstrukturanalyse, die $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten sowie das Massenspektrum

* Herrn Professor Helmut Behrens zu seinem 65. Geburtstag am 30. Mai 1980 gewidmet.

bekannt [3]. Dass sämtliche Olefin-isonitril-Komplexe $\text{olenFe}(\text{CO})_2\text{CNL}$ massenspektroskopischen Untersuchungen zugänglich sind, ist nicht zuletzt auch im Hinblick auf bereits bekannte Ergebnisse an Dien-eisen-tricarbonyl-Komplexen [4] sowie an Verbindungen des Typs $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{olen}$ (olen = Cycloolefine) bzw. $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{CNL}$ (L = Cyclohexen) [5] von Interesse.

In der vorliegenden Arbeit werden nun die Massenspektren der Komplexe $\text{olenFe}(\text{CO})_2\text{CNL}$ zusammengefasst und vergleichend diskutiert, wobei vor allen Dingen auf das Fragmentierungsverhalten der komplex gebundenen Olefin-Liganden, ausgehend von den CO-freien Ionen olenFeCNL^+ bzw. olenFe^+ , eingegangen wird.

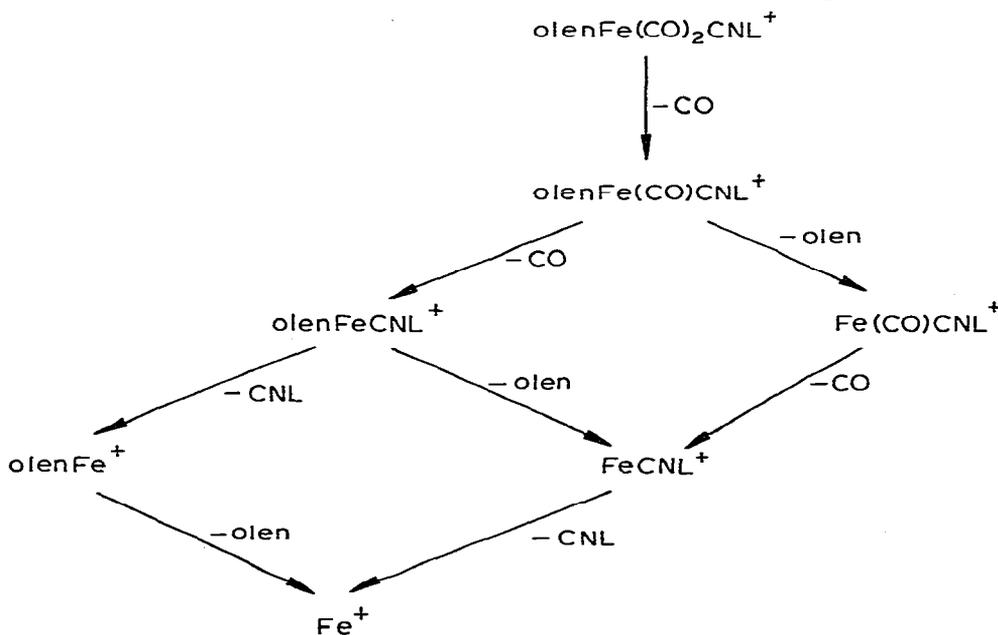
1. Massenspektren

In den Massenspektren sämtlicher Isonitrilkomplexe $\text{olenFe}(\text{CO})_2\text{CNL}$ (olen , L: siehe Tab. 1) wird das Molekülion mit hinreichender Intensität registriert und somit die zweifelsfreie Identifizierung der vermessenen Substanzen ermöglicht.

Abgesehen von spezifischen Abbaureaktionen an den Olefin- bzw. Isonitril-Liganden lässt sich für alle Verbindungen ein gemeinsames Fragmentierungsschema (Schema 1) erstellen. Mit Ausnahme von $\text{C}_5\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNC}_2\text{H}_5$ (C_5H_8 = Isopren), dessen Massenspektrum in Fig. 1 wiedergegeben ist, sind die relativen Intensitäten und metastabilen Übergänge in Tab. 1 zusammengefasst.

Ausgehend vom jeweiligen Molekülion wird primär zunächst ein CO-Ligand eliminiert, woran sich dann der Verlust des zweiten CO-Moleküls oder auch des Olefins zu olenFeCNL^+ bzw. $\text{Fe}(\text{CO})\text{CNL}^+$ anschliesst. Beide Bruchstücke fragmentieren in der Folge zu FeCNL^+ weiter, das in zahlreichen Fällen das intensivste Ion des Spektrums darstellt. Dieser Hinweis auf die besonders hohe Stabili-

SCHEMA 1. Gemeinsames Fragmentierungsschema der Komplexe $\text{olenFe}(\text{CO})_2\text{CNL}$.

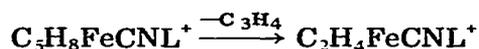


tät der Eisen-Isonitril-Bindung findet eine weitere Bestätigung in der Tatsache, dass in allen Fällen der Isonitril-Ligand erst abgespalten wird, wenn bereits beide CO-Gruppen eliminiert sind, was unmittelbar darauf zurückzuführen ist, dass die CNL-Liganden aufgrund ihres starken Donorcharakters die positive Ladung in ionisierten Komplexen stabilisieren können und daher weniger leicht als CO eliminiert werden [5]. Dementsprechend werden Ionen des Typs $\text{olenFe}(\text{CO})_2^+$ und $\text{olenFe}(\text{CO})^+$ nicht beobachtet, während die Fragmente $\text{olenFe}(\text{CO})\text{CNL}^+$ und olenFeCNL^+ mit bemerkenswerter Intensität auftreten. Aus den Ionen olenFeCNL^+ bzw. FeCNL^+ wird der intakte Isonitril-Ligand abgespalten, was in zahlreichen Fällen durch den entsprechenden metastabilen Übergang belegt werden kann.

Speziell ausgehend von FeCNL^+ wird die Fragmentierung des noch komplex gebundenen Isonitril-Liganden beobachtet, was für $\text{L} = \text{SiR}_3, \text{GeR}_3$ und SnR_3 zu $\text{FeCNER}_2^+, \text{FeCNER}^+, \text{FeCNE}^+$ ($\text{E} = \text{Si, Ge, Sn}$) und FeCN^+ führt. Abgesehen von FeCN^+ sind diese Fragmente der Übersicht halber nicht in Tab. 1 aufgenommen. Im Falle der Methylisonitril-Komplexe wird das FeCNCH_3^+ durch Abspaltung von CH_3 bzw. CH_2 , im Falle von $\text{FeCNC}_2\text{H}_5^+$ durch Eliminierung von C_2H_5 bzw. C_2H_4 zu FeCN^+ bzw. FeCNH^+ (unter entsprechender Wasserstoffumlagerung) abgebaut.

Bezüglich des olefinspezifischen Fragmentierungsverhaltens werden bei den Butadien-Derivaten $\text{C}_4\text{H}_6\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNL}$ keine charakteristischen Bruchstücke beobachtet. Unter dem Gesichtspunkt der stabilisierenden Wirkung von konjugierten Doppelbindungen wird es verständlich, dass das Butadien, ausgehend vom $\text{C}_4\text{H}_6\text{Fe}(\text{CO})\text{CNL}^+$ bzw. $\text{C}_4\text{H}_6\text{FeCNL}^+$ als intakte Einheit eliminiert wird. Inwieweit aus letzterem C_2H_2 zum $\text{C}_2\text{H}_4\text{FeCNL}^+$ abgespalten wird, ist nicht zu klären, da $\text{C}_2\text{H}_4\text{FeCNL}^+$ und $\text{Fe}(\text{CO})\text{CNL}^+$ massengleich sind und zudem der entsprechende metastabile Übergang fehlt.

Dagegen lässt sich bei den Penta-1,3-dien-Komplexen $\text{C}_5\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNL}$ für $\text{L} = \text{SiR}_3$ und GeR_3 der Abbau gemäss:



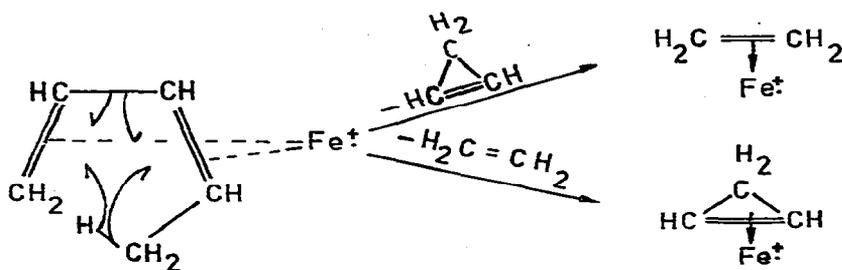
durch den jeweiligen metastabilen Übergang belegen, so dass hierdurch die Existenz von $\text{C}_2\text{H}_4\text{FeCNL}^+$ neben dem massengleichen $\text{Fe}(\text{CO})\text{CNL}^+$ gesichert ist.

Zusätzlich treten in den Massenspektren sämtlicher Penta-1,3-dien-Verbindungen intensitätsschwache Fragmente $\text{C}_3\text{H}_4\text{FeCNL}^+$ auf, die auf die Eliminierung von C_2H_4 aus $\text{C}_5\text{H}_8\text{FeCNL}^+$ zurückzuführen sind. Die Abspaltung von Cyclopropen bzw. Äthylen, die auch ausgehend von $\text{C}_5\text{H}_8\text{Fe}^+$ zu beobachten ist, kann im Sinne von Schema 2 zwanglos dadurch erklärt werden, dass der jeweiligen Eliminierung eine Wasserstoffumlagerung vorausgeht.

Dass entsprechend strukturierte, offenkettige Olefine unter Teilfragmentierung und gleichzeitiger Aromatisierung einen Ringschluss eingehen können, wird nicht nur in den Massenspektren von $\text{C}_5\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNL}$ ($\text{C}_5\text{H}_8 = \text{Penta-1,3-dien}$) deutlich, vielmehr wird dies auch beim entsprechenden Isoprenerivat $\text{C}_5\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNC}_2\text{H}_5$ (Fig. 1) [6] sowie im Falle der Hexa-1,3-dien-Komplexe $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNL}$ beobachtet.

Während die Eliminierung von Wasserstoff aus den Ionen $\text{C}_5\text{H}_8\text{Fe}^+$ ($\text{C}_5\text{H}_8 = \text{Penta-1,3-dien}$; Isopren) zum komplex gebundenen Cyclopentadienyl-Ring führt

SCHEMA 2. Fragmentierung von $C_5H_8Fe^+$ zu $C_3H_4Fe^+$ und $C_2H_4Fe^+$ (C_5H_8 = Penta-1,3-dien).



(Schema 3), wird im Falle von $C_6H_{10}Fe^+$ (C_6H_{10} = Hexa-1,3-dien) zusätzlich die Abspaltung der endständigen Methylgruppe notwendig (Schema 4).

Im übrigen setzen die genannten Abbauprozesse in untergeordnetem Masse bereits an den Ionen $C_5H_8FeCNL^+$ (C_5H_8 = Penta-1,3-dien) bzw. $C_6H_{10}FeCNL^+$ (C_6H_{10} = Hexa-1,3-dien) ein, in denen der Isonitril-Ligand noch komplex gebunden ist.

Während bei der zusätzlichen Eliminierung von Äthylen aus $C_6H_{10}FeCNL^+$ (C_6H_{10} = Hexa-1,3-dien) zu $C_4H_6FeCNL^+$ dem Bindungsbruch mit Sicherheit eine Wasserstoffumlagerung vorausgeht, ist der entsprechende Abbauprozess bei den 2,3-Dimethylbutadien-Derivaten $C_6H_{10}Fe(CO)_2CNL^+$ (Tab. 1) nicht analog deutbar.

Im Vergleich zu den bisher genannten Komplexen gestaltet sich das Fragmentierungsverhalten der 2,5-Dimethylhexa-1,3-dien-isonitril-Derivate $C_8H_{14}Fe(CO)_2CNL$ wesentlich unübersichtlicher, denn durch die Struktur des Olefinliganden bedingt, laufen zahlreiche Abbaureaktionen nebeneinander ab, woraus eine entsprechend grosse Zahl von Spaltprodukten resultiert. Im Falle der $CNGeR_3$ - und $CNSnR_3$ -substituierten Verbindungen wird die Interpretation der olefinspezifischen Fragmentierung zusätzlich dadurch erschwert, dass metastabile Übergänge völlig fehlen und die Isotopenmuster von Germanium und Zinn dann zu Überlagerungen führen, wenn sich Fragmente lediglich um wenige m/e -Einheiten unterscheiden.

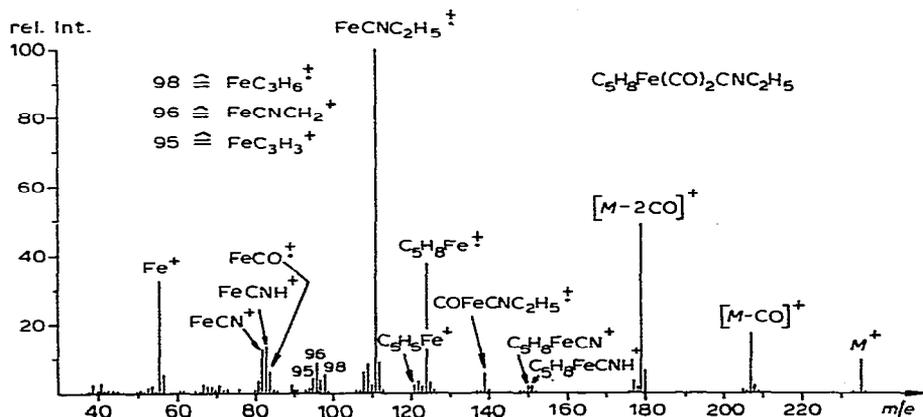
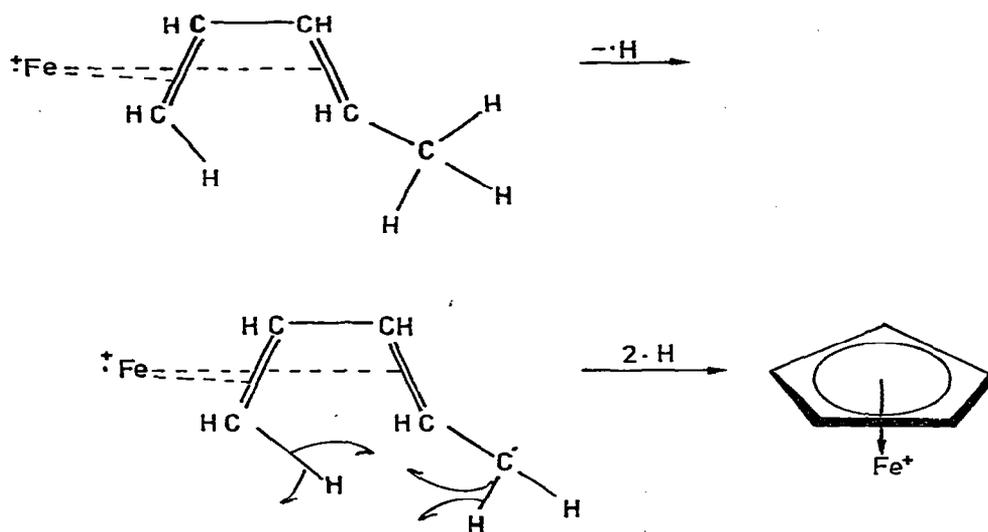


Fig. 1. Massenspektrum von $C_5H_8Fe(CO)_2CNC_2H_5$ (C_5H_8 = Isopren) [6].

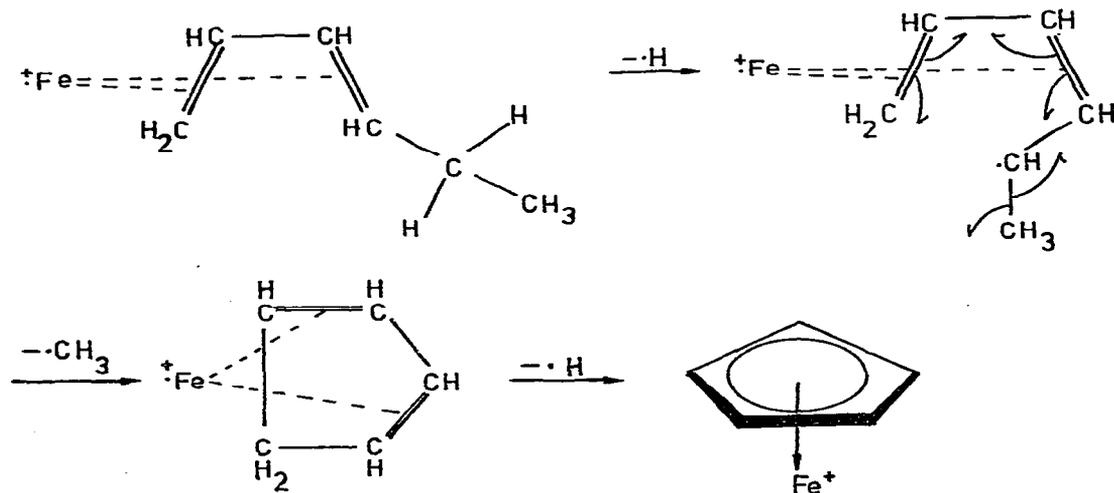
SCHEMA 3. Fragmentierung von $C_5H_8Fe^+$ zu $C_5H_5Fe^+$ (C_5H_8 = Penta-1,3-dien).



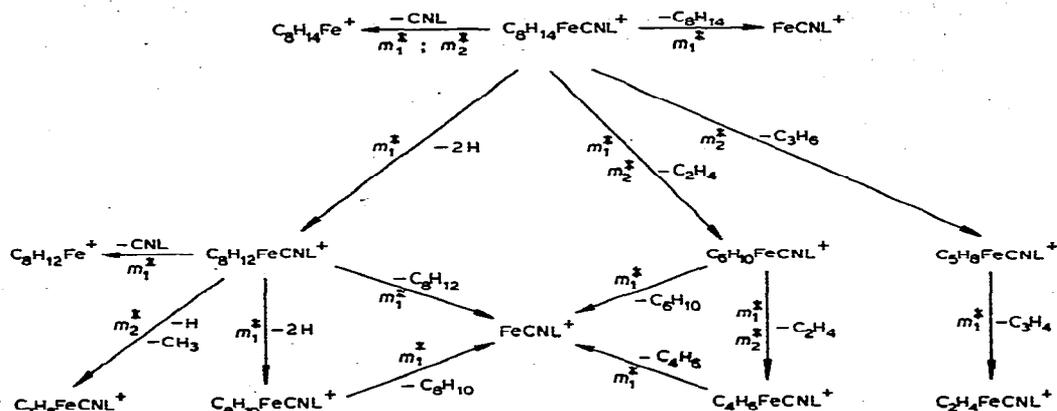
Während sich so die Interpretation dieser Spektren weitgehend auf Erfahrungstatsachen stützen muss, kann das olefinspezifische Fragmentierungsverhalten der Verbindungen $C_8H_{14}Fe(CO)_2FeCNL$ ($L = SiR_3, CH_3$), ausgehend von $C_8H_{14}FeCNL^+$, aufgrund zahlreicher metastabiler Übergänge relativ eindeutig belegt und somit zu einem Fragmentierungsschema (Schema 5) zusammengefasst werden.

Bei den vermessenen Isonitrilverbindungen mit cyclischen Olefinliganden sind die Spektren von $C_6H_8Fe(CO)_2CNL$ (C_6H_8 = Cyclohexadien) und $C_7H_{10}Fe(CO)_2CNL$ (C_7H_{10} = Cycloheptadien) dadurch gekennzeichnet, dass die Olefinliganden aromatisieren, wenn das Zentralatom koordinativ ungesättigt wird. So führt, ausgehend von den CO-freien Fragmenten $C_6H_8FeCNL^+$, $C_6H_8Fe^+$ bzw.

SCHEMA 4. Fragmentierung von $C_6H_{10}Fe^+$ zu $C_5H_5Fe^+$ (C_6H_{10} = Hexa-1,3-dien).

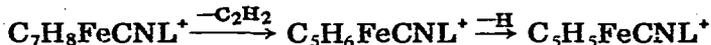


SCHEMA 5. Olefinspezifische Fragmentierung von $C_8H_{14}FeCNL^+$ ($L = SiR_3, CH_3$). ($C_8H_{14} = 2,5$ -dimethylhexa-1,3-dien).



$C_7H_{10}FeCNL^+$ und $C_7H_{10}Fe^+$ die Abspaltung von Wasserstoff zu $C_6H_6FeCNL^+$, $C_6H_6Fe^+$ bzw. $C_7H_8FeCNL^+$ und $C_7H_8Fe^+$.

Während $C_6H_6FeCNL^+$ und $C_6H_6Fe^+$ in einfacher Weise unter Eliminierung von C_6H_6 weiterfragmentieren, wird im Falle von $C_7H_8FeCNL^+$ und $C_7H_8Fe^+$ gemäss:



eine Gerüstverengung zum komplex gebundenen Cyclopentadienylring beobachtet. Speziell in den Massenspektren der Cycloheptadien-Derivate werden zusätzlich die Ionen $C_6H_6FeCNL^+$, $C_6H_6Fe^+$ bzw. CH_2FeCNL^+ und CH_2Fe^+ mit bemerk-

(Fortsetzung s. S. 214)

SCHEMA 6. Fragmentierung von $C_7H_{10}Fe^+$ zu $C_6H_6Fe^+$ und CH_2Fe^+ ($C_7H_{10} =$ Cycloheptadien).

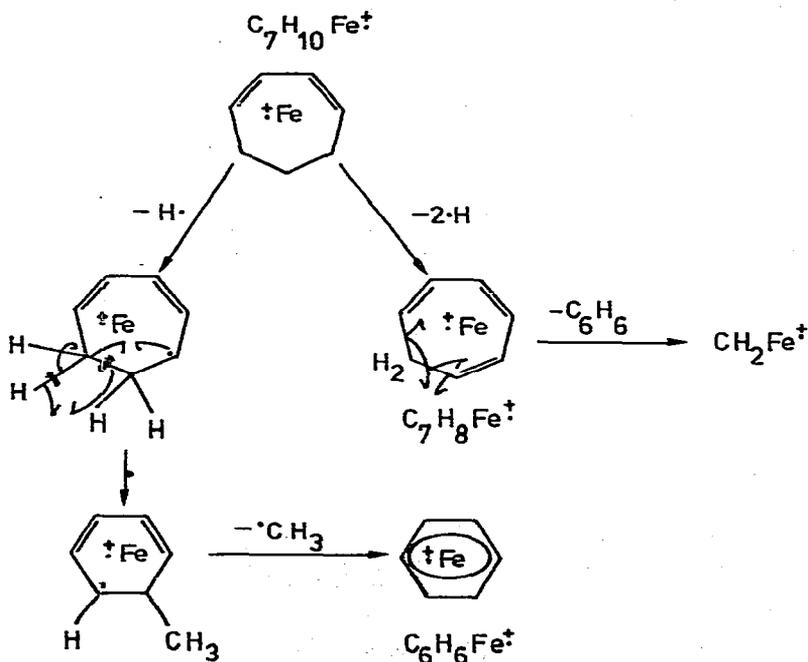


TABELLE 1

CHARAKTERISTISCHE FRAGMENTE IN DEN MASSENSPEKTREN VON $\text{olenFe}(\text{CO})_2\text{CNL}$
(L = SiR₃, GeR₃, SnR₃, CH₃, C₂H₅; R = CH₃).

oien =		Relative Intensitäten und metastabile Übergänge für L =				
		SiR ₃	GeR ₃	SnR ₃	CH ₃	C ₂ H ₅
						
A	C ₄ H ₆ Fe(CO) ₂ CNL ⁺	5.2	3.6	7.0	10.2	10.5
B	C ₄ H ₆ Fe(CO)CNL ⁺	10.6	9.5	19.8	15.7	10.2
C	C ₄ H ₆ FeCNL ⁺	70.6	47.1	73.0	14.7	30.2
D	Fe(CO)CNL ⁺	8.9	7.1	12.5	8.9	8.0
E	C ₂ H ₄ FeCNL ⁺					
F	FeCNL ⁺	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
G	FeCNH ⁺	5.3	6.4	3.1	1.3	16.0
H	FeCN ⁺ ; C ₂ H ₂ Fe ⁺	10.3	8.2	6.3	5.9	7.9
I	C ₄ H ₆ Fe ⁺	8.7	6.8	5.2	3.9	32.1
J	Fe ⁺	49.4	28.2	31.3	32.0	35.9
metastabile Übergänge:		AB, BC, CE, CH, DE, EI, HI	AB, BC, CE, CH, DE, EI, HI		AB, BC, CE, EI	AB, BC, CE, DE, EF, EG, EI
 CH ₃						
A	C ₅ H ₈ Fe(CO) ₂ CNL ⁺	35.0	7.3	9.7	9.4	—
B	C ₅ H ₈ Fe(CO)CNL ⁺	39.8	11.1	16.2	20.8	—
C	C ₅ H ₈ FeCNL ⁺	100.0	77.3	100.0	48.1	—
D	C ₅ H ₇ FeCNL ⁺	13.6	<1	<1	1.0	—
E	C ₅ H ₅ FeCNL ⁺	2.2	<1	<1	<1	—
F	C ₃ H ₄ FeCNL ⁺	<1	6.9	3.3	<1	—
G	Fe(CO)CNL ⁺	30.0	6.1	8.5	6.9	—
H	C ₂ H ₄ FeCNL ⁺					
I	FeCNL ⁺	100.0	100.0	72.1	100.0	—
J	FeCN ⁺ ; C ₂ H ₂ Fe ⁺	28.5	9.2	7.3	7.9	—
K	C ₅ H ₈ Fe ⁺	33.3	16.6	7.2	10.1	—
L	C ₅ H ₇ Fe ⁺	25.0	4.1	10.5	1.7	—
M	C ₅ H ₅ Fe ⁺	27.2	19.0	12.2	2.6	—
N	C ₃ H ₄ Fe ⁺	9.5	15.7	4.1	2.6	—
O	C ₂ H ₄ Fe ⁺	33.1	12.5	<1	<1	—
P	Fe ⁺	47.6	16.6	26.3	24.7	—
metastabile Übergänge:		AB, BC, BF, CF, CG, CH, DE, FG, HK, IJ	AB, BC, BF, CF, CG, CH, FG, HK		AB, BC, CG, CH, FG, GL, IJ	
 C ₂ H ₅						
A	C ₆ H ₁₀ Fe(CO) ₂ CNL ⁺	11.6	12.4	12.8	86.0	—
B	C ₆ H ₁₀ Fe(CO)CNL ⁺	12.6	14.3	13.1	90.2	—
C	C ₆ H ₁₀ FeCNL ⁺	100.0	100.0	100.0	100.0	—
D	C ₅ H ₆ FeCNL ⁺	1.4	1.3	1.0	8.4	—
E	C ₅ H ₅ FeCNL ⁺	4.0	6.8	3.5	33.3	—
F	C ₄ H ₆ FeCNL ⁺	1.4	2.3	3.4	19.4	—
G	Fe(CO)CNL ⁺	5.4	1.0	7.3	59.7	—
H	C ₂ H ₄ FeCNL ⁺					
I	FeCNL ⁺	80.0	92.6	56.4	93.0	—
J	FeCN ⁺ ; C ₂ H ₂ Fe ⁺	1.9	11.3	11.7	44.5	—
K	C ₆ H ₁₀ Fe ⁺	15.4	35.4	15.7	87.4	—
L	C ₅ H ₆ Fe ⁺	6.0	2.2	2.9	10.1	—
M	C ₅ H ₅ Fe ⁺	1.8	29.5	5.8	26.4	—
N	C ₄ H ₆ Fe ⁺	3.1	13.6	8.3	42.1	—

TABELLE 1 (Fortsetzung)

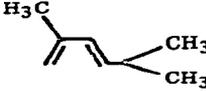
Ionen =	Relative Intensitäten und metastabile Übergänge für L =				
	SiR ₃	GeR ₃	SnR ₃	CH ₃	C ₂ H ₅
L. C ₃ H ₄ Fe ⁺	6.0	25.9	9.4	72.2	—
M Fe ⁺	22.6	46.3	30.2	76.4	—
metastabile Übergänge:	AB, BC, BG, CD, CE, CF, CH, CI, GH, IJ, IK	AB, BC, BG, CD, CE, CF, CH, CI, GH, IJ, IK		AB, BC, CD, CF, CH, CI, HM, IK, IL, KM	
					
A C ₆ H ₁₀ Fe(CO) ₂ CNL ⁺	6.7	4.4	8.8	10.4	—
B C ₆ H ₁₀ Fe(CO)CNL ⁺	14.5	11.0	17.0	27.9	—
C C ₆ H ₁₀ FeCNL ⁺	100.0	97.4	100.0	92.9	—
D C ₄ H ₆ FeCNL ⁺	3.8	4.9	9.4	7.1	—
E Fe(CO)CNL ⁺	2.1	4.9	5.6	6.8	—
F C ₂ H ₄ FeCNL ⁺					—
F FeCNL ⁺	55.5	100.0	81.8	100.0	—
FeCN ⁺ ; C ₂ H ₂ Fe ⁺ ;					—
C ₆ H ₁₀ ⁺	1.0	5.1	20.9	4.3	—
G C ₆ H ₁₀ Fe ⁺	7.2	26.2	11.7	39.3	—
H C ₅ H ₆ Fe ⁺	1.4	12.8	2.8	11.4	—
I C ₄ H ₆ Fe ⁺	1.1	2.1	2.0	4.6	—
J C ₃ H ₄ Fe ⁺	<1	<1	3.7	9.6	—
K Fe ⁺	2.2	19.5	6.4	23.2	—
metastabile Übergänge:	AB, BC, BE, CD, CF, CG, DF, EF, GI, GK, IK	AB, BC, BE, CD, CF, CG, DF, EF, GI, GK, IK		AB, BC, CD, CF, CG, DF, EF, FK, GH, GI, GJ, IK, JK	
					
A C ₈ H ₁₄ Fe(CO) ₂ CNL ⁺	35.4	8.0	8.8	17.5	—
B C ₈ H ₁₄ (CO)CNL ⁺	45.4	10.0	20.5	37.1	—
C C ₈ C ₁₂ FeCNL ⁺	100.0	100.0	100.0	100.0	—
D C ₈ H ₁₂ FeCNL ⁺	42.3	<1 ^a	<1 ^a	17.9	—
E C ₈ H ₁₀ FeCNL ⁺	48.5	<1 ^a	<1 ^a	42.3	—
F C ₇ H ₈ FeCNL ⁺	14.1	6.0 ^a	8.0 ^a	11.4	—
G C ₆ H ₁₀ FeCNL ⁺	47.7	3.0 ^a	82.0 ^a	12.2	—
H C ₅ H ₈ FeCNL ⁺	22.9	3.4 ^a	11.0 ^a	10.9	—
I C ₄ H ₆ FeCNL ⁺	25.4	8.1	41.1	11.4	—
C ₃ H ₄ FeCNL ⁺	16.2	5.8	11.0 ^a	8.8	—
J Fe(CO)CNL ⁺	13.1	2.8	11.7	7.0	—
K C ₂ H ₄ FeCNL ⁺					—
K FeCNL ⁺	80.8	56.3	64.7	98.2	—
L C ₈ H ₁₄ Fe ⁺	53.1	51.3	76.4	36.2	—
M C ₈ H ₁₂ Fe ⁺	19.2	10.0	<1	1.3	—
C ₈ H ₁₀ Fe ⁺	23.1	11.3	<1	18.8	—
C ₇ H ₈ Fe ⁺	26.9	22.0	<1	15.3	—
N C ₆ H ₁₀ Fe ⁺	33.9	23.0	23.5	18.8	—
C ₅ H ₈ Fe ⁺	40.1	28.2	29.4	26.6	—
C ₄ H ₆ Fe ⁺ ; C ₈ H ₁₄ ⁺	23.0	22.5	35.3	24.0	—
C ₃ H ₄ Fe ⁺	32.3	23.2	17.6	18.8	—
C ₂ H ₄ Fe ⁺	18.5	20.6	5.8	4.4	—
O Fe ⁺	55.2	34.4	52.9	43.2	—

TABELLE 1 (Fortsetzung)

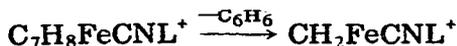
Ionen =	Relative Intensitäten und metastabile Übergänge für L =				
	SiR ₃	GeR ₃	SnR ₃	CH ₃	C ₂ H ₅
metastabile Übergänge:	AB, BC, BJ CD, CG, CK, CL, DE, DK, DM, EK, FK, GI, GK, HJ, IK, LO			AB, BC, CE, CG, CH, CL, DF, GI, KO, LN, LO	
					
A C ₆ H ₈ Fe(CO) ₂ CNL ⁺	4.8	4.8	5.7	14.2	5.7
B C ₆ H ₈ Fe(CO)CNL ⁺	24.7	19.3	24.2	58.5	7.1
C C ₆ H ₈ FeCNL ⁺	14.1	23.2	28.5	14.2	7.8
D C ₆ H ₆ FeCNL ⁺	100.0	60.2	100.0 ^b	67.1	76.7
Fe(CO)CNL ⁺	3.0	3.6	—	5.7	4.2
E FeCNL ⁺	90.6	100.0	83.0	100.0	100.0
F FeCNH ⁺	<1	3.6	3.0	—	12.8
G FeCN ⁺	<1	6.0	4.6	—	7.1
H C ₆ H ₈ Fe ⁺	9.8	<1	16.1	<1	<1
I C ₆ H ₆ Fe ⁺	20.0	53.0	76.9	64.2	27.1
J Fe ⁺	16.6	36.0	61.5	38.5	34.2
m metastabile Übergänge:	AB, BC, CD, CE, CH, DE, DI, EJ, HJ, IJ	AB, BC, CD, CE, CH, DE, DI, EJ, HJ, IJ		AB, BC, DE, DI, EJ,	AB, BC, DE, DI, EF, EG, FJ, IJ
					
A C ₇ H ₁₀ Fe(CO) ₂ CNL ⁺	2.2	1.1	<1	7.6	—
B C ₇ H ₁₀ Fe(CO)CNL ⁺	45.4	23.0	2.9	70.6	—
C C ₇ H ₁₀ FeCNL ⁺	64.9	25.0	5.8	64.7	—
D C ₇ H ₈ FeCNL ⁺	100.0	76.9	13.3	100.0	—
C ₆ H ₆ FeCNL ⁺	1.5	1.6	c	2.9	—
E C ₅ H ₆ FeCNL ⁺	8.9	7.8	c	15.3	—
F C ₅ H ₅ FeCNL ⁺	10.4	2.5	c	10.6	—
CH ₂ FeCNL ⁺	94.8	57.6	5.1	58.8	—
G Fe(CO)CNL ⁺	8.0	5.9	c	20.6	—
H FeCNL ⁺	87.0	50.0	3.1	00.0	—
FeCNH ⁺	3.5	3.8	c	5.9	—
FeCN ⁺	6.4	5.7	c	15.9	—
I C ₇ H ₁₀ Fe ⁺	9.3	26.9	33.3	17.6	—
C ₇ H ₉ Fe ⁺	8.9	<1	20.0	58.8	—
J C ₇ H ₈ Fe ⁺	53.2	100.0	100.0	70.6	—
C ₆ H ₆ Fe ⁺	7.8	9.6	c	70.6	—
K C ₅ H ₆ Fe ⁺	12.9	19.2	13.3	32.9	—
L C ₅ H ₅ Fe ⁺	10.3	28.8	6.6	20.0	—
M CH ₂ Fe ⁺	18.1	21.1	16.6	22.9	—
N Fe ⁺	58.4	46.1	33.3	64.7	—
metastabile Übergänge:	AB, BC, CD, CH, DH, DJ, EF, FH, FL, GH, IJ	AB, BC, CD, EF, GH, IJ,		AB, BC, CI, DE, GH, HN, JK, JM,	

TABELLE 1 (Fortsetzung)

Ionen =	Relative Intensitäten und metastabile Übergänge für L =				
	SiR ₃	GeR ₃	SnR ₃	CH ₃	C ₂ H ₅
					
A C ₈ H ₈ Fe(CO) ₂ CNL ⁺	—	—		5.7	5.7
B C ₈ H ₈ Fe(CO)CNL ⁺	—	—		52.8	57.1
C C ₈ H ₈ FeCNL ⁺	—	—		100.0	80.0
D C ₆ H ₆ FeCNL ⁺	—	—		82.8	85.7
E C ₂ H ₂ FeCNL ⁺	—	—		17.1	8.5
Fe(CO)CNL ⁺	—	—		<1	2.8
F FeCNL ⁺	—	—		70.0	92.8
FeCNH ⁺	—	—		<1	14.2
FeCN ⁺ ; C ₂ H ₂ Fe ⁺	—	—		14.2	17.1
C ₈ H ₈ Fe ⁺	—	—		57.1	45.7
G C ₆ H ₆ Fe ⁺	—	—		55.7	100.0
H Fe ⁺	—	—		60.0	52.8
metastabile Übergänge:				CD,	AB, CD, CE, DF, EF, GH

^a Wegen Fragmentüberlagerungen können nur angenäherte Werte angegeben werden. ^b Relative Intensität für SnR₃ > 100%. ^c Der Komplex C₇H₁₀Fe(CO)₂CNSnR₃ unterliegt im Massenspektrometer weitgehender Zersetzung. Dementsprechend sind diese Intensitäten nicht korrekt zu ermitteln.

enswerter Intensität registriert, wobei der bevorzugten Bildung dieser Bruchstücke als treibende Kraft jeweils die Bildung von Benzol zugeschrieben werden kann. So unterliegt der komplex gebundene C₇H₁₀-Ligand der Eliminierung von Wasserstoff und CH₃, was unter Gerüstumlagerung zu C₆H₆FeCNL⁺ bzw. C₆H₆Fe⁺ führt (Schema 6). Während die Bildung dieser Ionen durch Abspaltung von CH₂ aus C₇H₈FeCNL⁺ bzw. C₇H₈Fe⁺ erfahrungsgemäss ausgeschlossen wird, ist dagegen eine Fragmentierung gemäss:

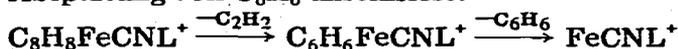


durchaus denkbar, womit die Fragmente CH₂FeCNL⁺ und CH₂Fe⁺, im Sinne von Schema 6, ihre Erklärung finden.

Im Falle der Cyclooctatetraen-Verbindungen C₈H₈Fe(CO)₂CNL können die Ionen FeCNL⁺ über zwei olefinspezifische Abbauege entstehen. Zum einen wird aus C₈H₈FeCNL⁺ C₆H₆ abgespalten, was zum Ion C₂H₂FeCNL⁺ führt, das in der Folge C₂H₂ abgibt:



Zum anderen wird C₂H₂ aus C₈H₈FeCNL⁺ primär eliminiert, woran sich dann die Abspaltung von C₆H₆ anschliesst:



Beide Abbauege werden durch die entsprechenden metastabilen Übergänge gestützt.

2. Experimentelles

Die Spektren wurden mit dem einfachfokussierenden CH 5-Massenspektrometer der Fa. Varian MAT unter Verwendung der Elektronenstossionenguelle IXE-5 aufgenommen. Für sämtliche Substanzen wurde ein heizbares Direkteinlasssystem gewählt, wobei die Temperatur je nach Flüchtigkeit und thermischer Stabilität der Komplexe zwischen 0°C (Tieftemperaturschubstange) und 60°C lag. Die Temperatur der Ionenquelle wurde zwischen 100 und 140°C gehalten. Die Elektronenenergie betrug 70 eV, die Ionenbeschleunigung 3000 V. Als Auffänger diente ein SEV. Die in Tab. 1 angegebenen Ionenintensitäten wurden im Hinblick auf die Isotopenbeiträge korrigiert.

Dank

Herrn Prof. Dr. H. Behrens danken wir für die Bereitstellung von Institutsmitteln, Herrn Dr. A. Haag, Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg, für wertvolle Diskussionsbeiträge.

Literatur

- 1 H. Behrens, M. Moll und P. Würstl, Z. Naturforsch. B, 31 (1967) 1017.
- 2 H. Behrens, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 3 H. Behrens, G. Thiele, A. Pürzer, P. Würstl und M. Moll, J. Organometal. Chem., 160 (1978) 255.
- 4 W.G. Dauben und M.E. Lorber, Org. Mass Spectrom., 3 (1970) 211.
- 5 J. Müller und M. Herberhold, J. Organometal. Chem., 13 (1968) 399.
- 6 E. Sepp, Dissert. Universität Erlangen-Nürnberg 1978.