

Jörn Müller und Joseph A. Connor*)

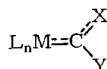
Massenspektroskopische Untersuchungen an Pentacarbonylchromcarben-Komplexen

Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München
(Eingegangen am 16. September 1968)

Die Massenspektren von $(\text{CO})_5\text{Cr}-\text{C} \begin{matrix} \diagup \text{X} \\ \diagdown \text{Y} \end{matrix}$ -Komplexen ($\text{X} = \text{OR}, \text{NHR}, \text{NR}_2, \text{SR}$; $\text{Y} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$) werden angegeben und die Fragmentierungsprozesse der Ionen diskutiert. Aus den Spektren ergeben sich auch Hinweise auf die thermischen Zersetzungsreaktionen der Carbenkomplexe in der Gasphase. Schließlich werden die massenspektroskopisch ermittelten Ionisierungspotentiale der Verbindungen aufgeführt und zu elektronischen Eigenschaften der Substituenten am komplexgebundenen Carben-C-Atom in Beziehung gesetzt.

Im Jahre 1964 wurden von *Fischer* und *Maasböl* die ersten Komplexe von Übergangsmetallen dargestellt, die formal Carbene an das Zentralmetall gebunden enthalten¹⁾. Seither wurde diese sowohl in bindungstheoretischer Hinsicht als auch bezüglich ihres reaktiven Verhaltens sehr interessante Verbindungsklasse eingehend untersucht^{2–17)}.

Carbenkomplexe haben folgende allgemeine Konstitution:



*) Neue Anschrift: Department of Chemistry, The University of Manchester.

- 1) *E. O. Fischer* und *A. Maasböl*, *Angew. Chem.* **76**, 645 (1964); *Angew. Chem. internat. Edit.* **3**, 580 (1964).
- 2) *E. O. Fischer* und *A. Maasböl*, *Chem. Ber.* **100**, 2445 (1967).
- 3) *E. O. Fischer* und *R. Aumann*, *Angew. Chem.* **79**, 191 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* **6**, 181 (1967).
- 4) *R. Aumann* und *E. O. Fischer*, *Angew. Chem.* **79**, 900 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* **6**, 879 (1967).
- 5) *E. O. Fischer* und *V. Kiener*, *Angew. Chem.* **79**, 982 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* **6**, 961 (1967).
- 6) *U. Klabunde* und *E. O. Fischer*, *J. Amer. chem. Soc.* **89**, 7141 (1967).
- 7) *J. A. Connor* und *E. O. Fischer*, *Chem. Commun.* **1967**, 1024.
- 8) *E. Moser* und *E. O. Fischer*, *Naturwissenschaften* **54**, 615 (1967).
- 9) *O. S. Mills* und *A. D. Redhouse*, *Angew. Chem.* **77**, 1142 (1965); *Angew. Chem. internat. Edit.* **4**, 1082 (1965).
- 10) *O. S. Mills* und *A. D. Redhouse*, *Chem. Commun.* **1966**, 814.
- 11) *P. E. Baikie*, *E. O. Fischer* und *O. S. Mills*, *Chem. Commun.* **1967**, 1199.
- 12) *E. O. Fischer* und *A. Riedel*, *Chem. Ber.* **101**, 156 (1968).
- 13) *R. Aumann* und *E. O. Fischer*, *Chem. Ber.* **101**, 954 (1968).
- 14) *E. O. Fischer* und *R. Aumann*, *Chem. Ber.* **101**, 963 (1968).
- 15) *E. Moser* und *E. O. Fischer*, *J. organomet. Chem.* **12**, Pl (1968).
- 16) *U. Klabunde*, *Dissertat.*, Northwestern University, Evanston 1967.
- 17) *J. A. Connor* und *E. O. Fischer*, in Vorbereitung.

L ist ein herkömmlicher Ligand, z. B. CO, Phosphin oder Cyclopentadienyl. Als Zentralmetalle M kommen bisher in Frage Chrom, Molybdän, Wolfram, Mangan, Rhenium und Eisen. Die Gruppe Y ist meist ein Kohlenwasserstoffrest (CH₃, C₆H₅); die Gruppe X dagegen enthält in jedem Falle ein direkt an den Carbenkohlenstoff gebundenes Heteroatom wie Sauerstoff, Stickstoff oder Schwefel, das ausschlaggebend für die Stabilität der Metall-Carben-Bindung ist.

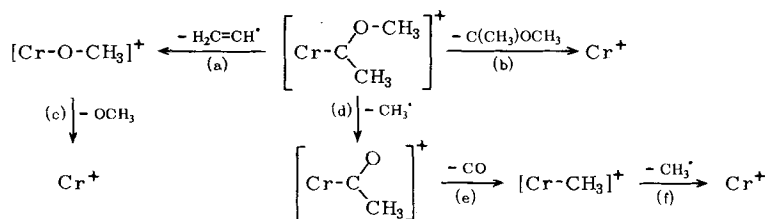
Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit dem elektronenstoßinduzierten Fragmentierungsverhalten von Verbindungen des Typs $(\text{CO})_5\text{Cr}-\text{C} \begin{matrix} \text{X} \\ \diagup \\ \text{Y} \end{matrix}$, wobei die Bruchstückbildung des komplex gebundenen Carbenliganden Hauptziel des Interesses war. Ferner werden die Ionisierungsenergien angegeben und ihre Zusammenhänge mit der Art der Substituenten X und Y diskutiert.

1. Massenspektren

Allen hier betrachteten Pentacarbonylchrom-carben-Komplexen ist gemeinsam, daß bei der Fragmentierung des Molekül-Ions im wesentlichen zuerst die CO-Liganden stufenweise eliminiert werden. Dieses Verhalten ist typisch für Metallcarbonyle. Die leichte Abspaltbarkeit der CO-Gruppen ist vorwiegend auf die Aufhebung der Metall-CO-Rückbindung durch die weitgehend am Zentralmetall lokalisierte positive Ladung zurückzuführen. Für jeden CO-Eliminierungsschritt tritt auch der zugehörige metastabile Peak auf. Das schließlich entstehende Ion $[\text{Cr-Carben}]^+$ stellt nahezu in allen Fällen den Basispeak im Massenspektrum dar. Der Weiterzerfall dieses Ions hängt von der Art der Substituenten am Carben-C-Atom ab und sei im folgenden für die einzelnen Verbindungstypen getrennt betrachtet.

a) Hydroxycarben-Komplexe

Die Massenspektren der hier untersuchten Hydroxycarben-Komplexe zeigt Tab. 1. Der Zerfall des Ions $[\text{Cr-Carben}]^+$ sei am Beispiel von $[\text{Cr}-\text{C}(\text{CH}_3)\text{OCH}_3]^+$ demonstriert:



Danach kann einmal der Carbenligand als intakte Einheit abgespalten werden (b). Diese Reaktion findet auch schon ausgehend von den Ionen $[(\text{CO})_2\text{Cr-Carben}]^+$ und $[\text{COCr-Carben}]^+$ statt, was zur Bildung der Fragmente $\text{Cr}(\text{CO})_2^+$ und CrCO^+ führt. Weiterhin kann das Ion $[\text{Cr}-\text{C}(\text{CH}_3)\text{OCH}_3]^+$ die über den Sauerstoff gebundene Methylgruppe abspalten (d), wobei ein Acyl-chrom-Ion entsteht. Daß hier nicht die am Carben-C-Atom gebundene CH₃-Gruppe eliminiert wird, konnte eindeutig anhand der Massenspektren der deuterierten Verbindungen $(\text{CO})_5\text{Cr}-\text{C}(\text{CH}_3)\text{OCD}_3$ und $(\text{CO})_5\text{Cr}-\text{C}(\text{CD}_3)\text{OCH}_3$ nachgewiesen werden. Wiederum kann dieser Prozeß schon

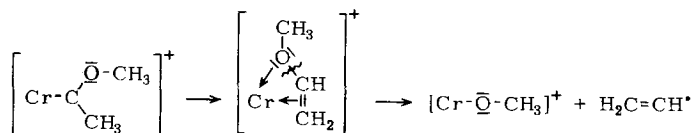
Tab. 1. Massenspektren von Hydroxycarben-Komplexen $(\text{CO})_5\text{Cr}=\overset{\text{O}-\text{R}'}{\underset{\text{R}}{\text{C}}}$

Ion	Relative Intensität für		
	R = R' = CH ₃	R = CH ₃ ; R' = C ₂ H ₅	R = C ₆ H ₅ ; R' = CH ₃
Cr ⁺	57	42	92
CrCO ⁺	21	18	7.4
Cr(CO) ₂ ⁺	5.2	5.3	1.3
CrC ₂ H ⁺	—	—	8.8
CrC ₃ H ₂ ⁺	—	—	2.6
CrR ⁺	23	21	61
CrOR ⁺	4.1	—	—
CrC(R)O ⁺	27	35	14
CrC(R)OH ⁺	0.3	5.0	—
CrC(R)OR ⁺	100.0	100.0	100.0
(CO)CrC(R)O ⁺	4.0	7.7	—
(CO)CrC(R)OR ⁺	18	18	20
(CO) ₂ CrC(R)O ⁺	1.2	4.8	—
(CO) ₂ CrC(R)OR ⁺	10.2	7.2	12
(CO) ₃ CrC(R)OR ⁺	7.6	7.7	13
(CO) ₄ CrC(R)OR ⁺	9.6	4.7	10
(CO) ₅ CrC(R)OR ⁺	21	21	6.2

eintreten, bevor alle fünf CO-Liganden abgespalten sind, wie das Auftreten der Fragmente $[(\text{CO})_2\text{Cr}-\text{COCH}_3]^+$ und $[\text{COCr}-\text{COCH}_3]^+$ zeigt. Im Falle von $[\text{Cr}-\text{C}(\text{CH}_3)\text{OC}_2\text{H}_5]^+$ ist neben der Abspaltung eines Äthyl-Radikals auch die Eliminierung von Äthylen möglich, die zu $[\text{Cr}-\text{C}(\text{CH}_3)\text{OH}]^+$ führt.

Beispiele von der Art des Fragmentierungsschrittes (e) sind aus der Massenspektrometrie sowohl rein organischer als auch metallorganischer Verbindungen bekannt¹⁸⁻²⁰. Treibende Kraft für diese Umlagerung ist die Wanderung der stark nucleophilen Methyl- oder Phenylgruppe an das positive Zentrum des Cr-Atoms unter gleichzeitiger Eliminierung der sehr stabilen neutralen CO-Molekel. Die Wanderung des Phenylrestes ist besonders begünstigt, wie aus der hohen relativen Intensität des Ions $[\text{Cr}-\text{C}_6\text{H}_5]^+$ im Spektrum von $(\text{CO})_5\text{Cr}-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{OCH}_3$ hervorgeht; die Ionen CrC_2H^+ und CrC_3H_2^+ sind typische Folgebruchstücke des Ions CrC_6H_5^+ .

Der Prozeß (a) findet in nennenswertem Umfang nur beim Zerfall von $[\text{Cr}-\text{C}(\text{CH}_3)\text{OCH}_3]^+$ statt. Wahrscheinlich geht hier eine Wasserstoffwanderung voraus:



Die Abspaltung eines Vinyl-Radikals ist an sich ein nur selten zu beobachtender Vorgang. Sie wird in unserem Beispiel jedoch durch den hier formulierten Übergangs-

18) M. J. Mays und R. N. F. Simpson, J. chem. Soc. [London] A 1967, 1936.

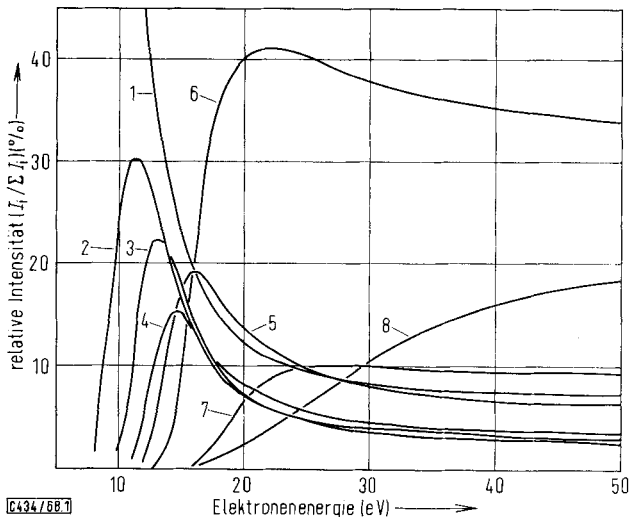
19) R. B. King, J. Amer. chem. Soc. 90, 1417 (1968).

20) Vergleiche die Übersicht: P. Brown und C. Djerassi, Angew. Chem. 79, 481 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 477 (1967).

zustand, also durch die vorbereitende Aufnahme einer komplexen Bindungsbeziehung des Cr-Atoms zum Heteroatom, begünstigt. Analoges Eliminierungsreaktionen werden wir auch bei den Amino- und Thiocarben-Komplexen begegnen.

Für den überwiegenden Teil der Prozesse (a) bis (f) treten jeweils die entsprechenden metastabilen Peaks auf.

Die Abhängigkeit der relativen Ionenintensitäten von der Energie der ionisierenden Elektronen wird in Abbild. 1 am Beispiel von $(\text{CO})_5\text{Cr}-\text{C}(\text{CH}_3)\text{OCH}_3$ veranschaulicht. Der Kurvenverlauf für die Fragment-Ionen, also der Anstieg der relativen Häufigkeit oberhalb des Erscheinungspotentials, das Durchlaufen eines Maximums und der



Abbild. 1. Elektronenenergie-Ionenintensitäts-Diagramm für die wichtigsten Ionen im Massenspektrum von $(\text{CO})_5\text{Cr}-\text{C}(\text{CH}_3)\text{OCH}_3$. [1 = $(\text{CO})_5\text{Cr}$ -Carben⁺; 2 = $(\text{CO})_4\text{Cr}$ -Carben⁺; 3 = $(\text{CO})_3\text{Cr}$ -Carben⁺; 4 = $(\text{CO})_2\text{Cr}$ -Carben⁺; 5 = $(\text{CO})\text{Cr}$ -Carben⁺; 6 = Cr-Carben⁺; 7 = Cr-COCH₃⁺; 8 = Cr⁺]

sich anschließende Abfall, sind charakteristisch für das Aufeinanderfolgen der einzelnen Fragmentierungsschritte. In dem Maße, wie bei höherer Elektronenenergie ein neues Folgebruchstück gebildet wird, sinkt die relative Intensität der in der Zerfallskette vorangehenden Ionen ab. Bezüglich der CO-Eliminierungsprozesse ähnelt das Diagramm dem von $\text{Cr}(\text{CO})_6$ und anderer Carbonylkomplexe²¹⁾.

Die Auftretensenergien der Hauptfragment-Ionen von $(\text{CO})_5\text{Cr}-\text{C}(\text{CH}_3)\text{OCH}_3$ sind in Tab. 2 zusammengestellt. Danach erfolgt die Abspaltung des intakten Carbenliganden etwas leichter als die partielle Fragmentierung des noch an das Cr-Atom gebundenen Carbens. Außerdem wird deutlich, daß das Bruchstück CrCO^+ nicht aus dem Ion $[\text{Cr}-\text{COCH}_3]^+$ etwa durch Abspaltung der CH_3 -Gruppe entstehen kann (für diesen Prozeß findet sich auch kein metastabiler Peak), denn beide Ionen haben gleiche Auftretenspotentiale. Die Auftretensenergie von CrCO^+ aus $\text{Cr}(\text{CO})_6$ beträgt übrigens nur 13,3 eV²²⁾.

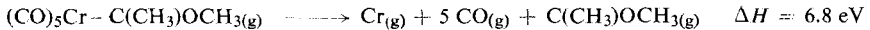
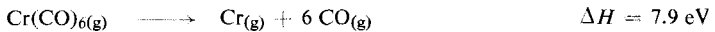
²¹⁾ R. E. Winters und R. W. Kiser, Inorg. Chem. 4, 157 (1965).

²²⁾ A. Foffani, S. Pignataro, B. Cantone und F. Grasso, Z. physik. Chem. [NF] 45, 1 (1965).

Tab. 2. Auftrittspotentiale (A. P.) von Fragment-Ionen von $(\text{CO})_5\text{Cr}-\text{C} \begin{array}{l} \text{O}-\text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}$

Ion	A. P. [eV]
$(\text{CO})_5\text{Cr}-\text{C}(\text{CH}_3)\text{OCH}_3^+$	7.46 ± 0.05
$(\text{CO})_4\text{Cr}-\text{C}(\text{CH}_3)\text{OCH}_3^+$	7.92 ± 0.05
$(\text{CO})_3\text{Cr}-\text{C}(\text{CH}_3)\text{OCH}_3^+$	8.86 ± 0.1
$(\text{CO})_2\text{Cr}-\text{C}(\text{CH}_3)\text{OCH}_3^+$	9.96 ± 0.1
$(\text{CO})\text{Cr}-\text{C}(\text{CH}_3)\text{OCH}_3^+$	10.7 ± 0.1
$\text{Cr}-\text{C}(\text{CH}_3)\text{OCH}_3^+$	12.2 ± 0.2
Cr^+	13.6 ± 0.4
CrCO^+	13.9 ± 0.2
$\text{Cr}-\text{COCH}_3^+$	13.9 ± 0.2
$\text{Cr}-\text{CH}_3^+$	15.6 ± 0.3

Bildet man jeweils die Differenzen zwischen den Auftrittspotentialen des Cr^+ -Ions aus $(\text{CO})_5\text{Cr}-\text{C}(\text{CH}_3)\text{OCH}_3$ (13.6 eV) bzw. aus $\text{Cr}(\text{CO})_6$ (14.7 eV²²⁾ und der Ionisierungsenergie des freien Cr-Atoms (6.76 eV), so erhält man angenäherte Werte für die Gesamtdissoziationsenergien der neutralen Komplexe:



$\text{Cr}(\text{CO})_6$ ist demnach thermodynamisch stabiler als der Carbenkomplex.

b) Alkylaminocarben-Komplexe

Es bestehen gewisse Parallelen zum Fragmentierungsverhalten der Hydroxycarben-Komplexe (Tab. 3).

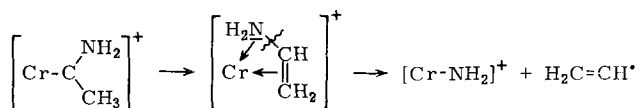
 Tab. 3. Massenspektren von Alkylaminocarben-Komplexen $(\text{CO})_5\text{Cr}-\text{C} \begin{array}{l} \text{NHR} \\ \text{CH}_3 \end{array}$

Ion	Relative Intensität für R =					
	H	CH ₃	C ₂ H ₅	i-C ₃ H ₇	t-C ₄ H ₉	c-C ₆ H ₁₁
Cr^+	84	66	46	37	34	26
CrNH_2^+	9.5	—	—	—	—	2.0
CrCN^+	3.3	2.8	1.7	1.5	1.1	1.1
CrCNH^+	8.8	13	14	14	14	11
$\text{CrCNH}_2^+ + \text{CrCO}^+$	14.8	8.1	5.2	3.7	3.5	2.4
$\text{Cr}(\text{CO})_2^+$	3.4	4.3	1.4	2.1	2.3	0.8
$\text{CrC}(\text{CH}_3)\text{N}^+$	3.9	7.3	6.2	8.4	9.6	7.2
$\text{CrC}(\text{CH}_3)\text{NH}^+$	4.2	7.0	8.6	11.8	11.3	7.8
$\text{CrC}(\text{CH}_3)\text{NH}_2^+$	100.0	—	2.6	5.8	17.2	10.7
$\text{CrC}(\text{CH}_3)\text{NHR}^+$	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
$(\text{CO})\text{CrC}(\text{CH}_3)\text{NHR}^+$	24	21	15	12	11	14
$(\text{CO})_2\text{CrC}(\text{CH}_3)\text{NHR}^+$	7.5	8.0	5.1	3.9	3.3	3.2
$(\text{CO})_3\text{CrC}(\text{CH}_3)\text{NHR}^+$	2.6	2.7	1.6	1.6	1.4	1.4
$(\text{CO})_4\text{CrC}(\text{CH}_3)\text{NHR}^+$	5.4	7.8	4.5	4.3	4.4	1.4
$(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{CH}_3)\text{NHR}^+$	20	17	12	9.6	7.6	8.2

Auch hier kann wieder der intakte Carbenligand abgespalten werden, und zwar ausgehend von den Ionen $[(\text{CO})_2\text{Cr}-\text{Carben}]^+ (\rightarrow \text{Cr}(\text{CO})_2^+)$, $[\text{COCr}-\text{Carben}]^+ (\rightarrow \text{CrCO}^+)$ und $[\text{Cr}-\text{Carben}]^+ (\rightarrow \text{Cr}^+)$. Die partielle Fragmentierung des Ions $[\text{Cr}-\text{Carben}]^+$ wird

überwiegend durch Eliminierung des dem am Heteroatom gebundenen Alkylrest zugrunde liegenden Olefins eingeleitet und führt so zuerst zum Bruchstück $[\text{Cr}-\text{C}(\text{CH}_3)\text{NH}_2]^+$, das dann H-Atome abspalten kann. Die Intensitäten der Ionen $[\text{Cr}-\text{C}(\text{CH}_3)\text{NH}_2]^+$ ($x = 0, 1, 2$) sind um so höher, je verzweigter das abgespaltene Olefin ist. Dieses Ion kann nun unter Verlust der Methylgruppe weiter zerfallen, wobei vorwiegend das Fragment CrCNH^+ entsteht, das als typisches Bruchstück von Metallkomplexen, deren Liganden C-N-Bindungen enthalten, gelten kann.

Der Grundkörper der Aminocarben-Komplexe, das $(\text{CO})_5\text{Cr}-\text{C}(\text{CH}_3)\text{NH}_2$, unterliegt im Zuge seiner Fragmentierung noch einer Umlagerungsreaktion, der wir im Prinzip auch bei den Arylaminocarben-Komplexen begegnen werden und die zum Bruchstück CrNH_2^+ führt. Sie kann sicherlich analog zum Prozeß (a) beim $(\text{CO})_5\text{Cr}-\text{C}(\text{CH}_3)\text{OCH}_3$ formuliert werden:



Das Massenspektrum eines Vertreters der Dialkylaminocarben-Komplexe zeigt Tab. 4. Der Zerfall des Ions $[\text{Cr}-\text{Carben}]^+$ wird auch hier durch die Abspaltung einer am N-Atom gebundenen Äthylgruppe in Form von Äthylen eingeleitet. Im zweiten Schritt konkurrieren die Eliminierung der am Carben-C-Atom gebundenen CH_3 -Gruppe und der Verlust der zweiten C_2H_5 -Gruppe am N-Atom, die wiederum als Äthylen abgespalten wird. Ansonsten erfolgt die Fragmentierung ähnlich wie bei den Monoalkylaminocarben-Komplexen.

Tab. 4. Massenspektrum von $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C} \begin{array}{l} \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \\ \text{CH}_3 \end{array}$

Ion	relative Intensität	Ion	relative Intensität
Cr^+	41	$\text{CrC}(\text{CH}_3)\text{NC}_2\text{H}_5^+$	9.3
CrCN^+	1.5	$\text{CrC}(\text{CH}_3)\text{NHC}_2\text{H}_5^+$	7.1
CrCNH^+	5.3	$\text{CrC}(\text{CH}_3)\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2^+$	100.0
$\text{CrCNH}_2^+ + \text{Cr}(\text{CO})^+$	6.0	$(\text{CO})\text{CrC}(\text{CH}_3)\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2^+$	10.2
$\text{Cr}(\text{CO})_2^+$	(2.5) *	$(\text{CO})_2\text{CrC}(\text{CH}_3)\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2^+$	2.1
$\text{CrC}(\text{CH}_3)\text{N}^+$	10.7	$(\text{CO})_3\text{CrC}(\text{CH}_3)\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2^+$	5.4
$\text{CrC}(\text{CH}_3)\text{NH}^+$	5.5	$(\text{CO})_4\text{CrC}(\text{CH}_3)\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2^+$	9.7
$\text{CrCNC}_2\text{H}_5^+$	10.2	$(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{CH}_3)\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2^+$	1.6
$\text{CrCNHC}_2\text{H}_5^+$	(2.5) *		

*) Nicht unterscheidbar ohne Hochauflösung.

Auffällig am Massenspektrum von $(\text{CO})_5\text{Cr}-\text{C}(\text{CH}_3)\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ erschien uns die gegenüber dem Molekül-Ion hier sehr hohe Intensität des Ions $[(\text{CO})_4\text{Cr}-\text{Carben}]^+$. Der betreffende Peak bei m/e 263 erwies sich bei Hochauflösung als Dublett, bestehend aus den Ionen $[(\text{CO})_4\text{Cr}-\text{C}(\text{CH}_3)\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]^+$ und $[(\text{CO})_5\text{Cr}-\text{C}(\text{CH}_3)\text{NHC}_2\text{H}_5]^+$ im ungefähren Häufigkeitsverhältnis 9 : 1. Statt eines CO-Liganden kann das Molekül-Ion demnach auch C_2H_4 abspalten. Es ist jedoch nicht ganz auszuschließen, daß die C_2H_4 -Eliminierung bereits vor der Ionisation als thermische Reaktion stattfindet.

Dafür spräche die dem Ionisierungspotential der Ausgangsverbindung praktisch gleiche (nicht unter Hochoauflösung gemessene) Auftretensenergie des Ions der Masse 263 sowie die Tatsache, daß derartige Abspaltungsreaktionen auch in präparativem Maßstab an Carbenkomplexen durchgeführt werden konnten¹⁷⁾.

c) Arylaminocarben-Komplexe

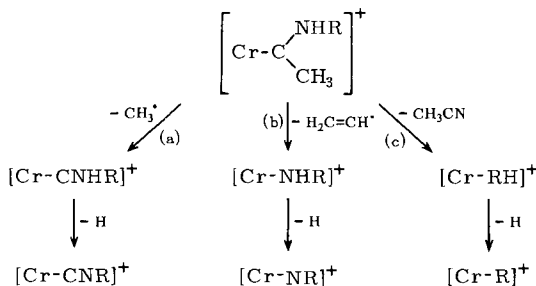
Tab. 5 zeigt die Ionen in den Massenspektren der Arylaminocarben-Komplexe. Die Benzylaminocarben-Verbindung wurde hier ebenfalls aufgenommen, da sie in analoger Weise fragmentiert.

Tab. 5. Massenspektren von Arylaminocarben-Komplexen $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{NH}\cdot\text{R})\text{CH}_3$

Ion	Relative Intensität für R =					
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$	C_6H_5	$p\text{-H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4$	$p\text{-CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4$	$p\text{-Cl}-\text{C}_6\text{H}_4$	$p\text{-F}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4$
Cr^+	71	106	96	65	66	23
CrCNH^+	17	5.8	4.6	5.4	5.3	4.8
$\text{CrCO}^+ + \text{CrCNH}_2^+$	3.8	2.8	1.7	5.9	6.1	—
$\text{CrC}(\text{CH}_3)\text{N}^+$	29	2.5	3.3	3.1	3.3	2.6
$\text{CrC}(\text{CH}_3)\text{NH}^+$	13	0.5	0.4	0.7	—	1.0
CrR^+	13	2.7	2.4	4.4	2.2	—
CrRH^+	2.5	—	0.6	1.8	0.5	—
CrNR^+	0.5	2.2	3.7	3.4	2.2	8.2
CrNHR^+	4.5	3.1	2.8	2.1	2.1	8.2
CrCNR^+	0.2	1.2	0.9	1.5	1.1	—
CrCNHR^+	3.9	1.2	1.2	11.5*)	1.2	—
$\text{CrC}(\text{CH}_3)\text{NHR}^+$	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
$(\text{CO})\text{CrC}(\text{CH}_3)\text{NHR}^+$	26	23	19	20	23	29
$(\text{CO})_2\text{CrC}(\text{CH}_3)\text{NHR}^+$	15	10.0	10.0	8.4	9.3	4.8
$(\text{CO})_3\text{CrC}(\text{CH}_3)\text{NHR}^+$	2.7	2.2	3.2	4.3	3.4	2.7
$(\text{CO})_4\text{CrC}(\text{CH}_3)\text{NHR}^+$	3.8	2.5	3.5	3.3	3.7	5.1
$(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{CH}_3)\text{NHR}^+$	11	11	10.4	9.1	9.7	13

*) Liegt teilweise als $\left[\text{Cr}-\text{C} \begin{array}{l} \text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O} \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]^+$ vor.

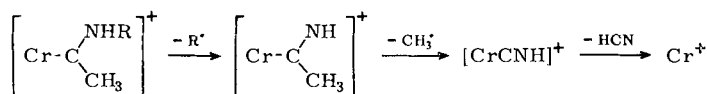
Das Ion $[\text{Cr-Carben}]^+$ kann hier primär im wesentlichen auf dreierlei Weise zerfallen, nämlich durch Abspaltung von 15, 27 oder 41 Masseneinheiten, was wiederum durch die entsprechenden metastabilen Peaks belegt wird. Es dürfte sich um folgende Prozesse handeln:



Den Zerfallsreaktionen (a) und (b) sind wir schon begegnet. Die Eliminierung von 27 Masseneinheiten im Prozeß (b) könnte auch den Verlust von HCN bedeuten. Die Entscheidung wurde am Beispiel von $(\text{CO})_5\text{Cr}-\text{C}(\text{CH}_3)\text{NHC}_6\text{H}_5$ durch Hochauflösung des entsprechenden Ions der Massenzahl 144 getroffen, das als $[\text{Cr}-\text{NHC}_6\text{H}_5]^+$ erkannt wurde²³. Für die Bildung des Ions $[\text{Cr}-\text{NR}]^+$ wäre auch der direkte Weg über die Abspaltung von Äthylen aus dem Ion $[\text{Cr}-\text{Carben}]^+$ unter doppelter Wasserstoffwanderung denkbar.

Der Prozeß (c) ist wieder von einer interessanten Umlagerung begleitet. Nicht geklärt ist, ob das Ion CrR^+ auch aus dem Ion CrCNHR^+ durch Abspaltung von HCN unter Umlagerung entstehen kann.

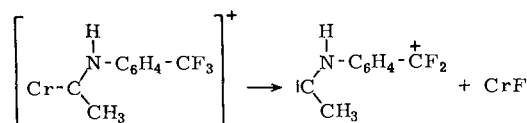
Eine weitere Zerfallsmöglichkeit des Ions $[\text{Cr}-\text{Carben}]^+$ ist schließlich noch die Abspaltung des Restes R:



Die Fragmente im Massenbereich zwischen den intensiven Ionen Cr^+ und $[\text{Cr}-\text{Carben}]^+$ haben durchwegs nur relativ geringe Häufigkeit, so daß anzunehmen ist, daß der Hauptfragmentierungsweg in der Abspaltung des gesamten Carbenliganden besteht, wofür sich jeweils der entsprechende metastabile Peak im Spektrum findet.

In den Massenspektren der halogenhaltigen Komplexe treten zusätzlich Ionen auf, die durch Eliminierung von Halogenwasserstoff entstehen und die in Tab. 5 nicht aufgeführt sind. So kann der Komplex mit $\text{R} = p\text{-Chlor-phenyl}$ ausgehend vom Ion $[\text{Cr}-\text{Carben}]^+$ HCl abspalten, wobei das Ion $[\text{Cr}-\text{C}(\text{CH}_3)\text{NC}_6\text{H}_4]^+$ ($I_r = 3.3$) entsteht. Die Verbindung mit $\text{R} = p\text{-Trifluormethyl-phenyl}$ schließlich zeigt in ihrem Massenspektrum noch die Fragmente $[\text{Cr}-\text{C}(\text{CH}_3)\text{NC}_6\text{H}_4\text{CF}_2]^+$ ($I_r = 14.5$) und $[\text{Cr}-\text{NC}_6\text{H}_4\text{CF}_2]^+$ ($I_r = 9.5$). Die Eliminierung von Halogenwasserstoff ist jeweils von einem metastabilen Peak begleitet.

Für das Ion $[\text{Cr}-\text{C}(\text{CH}_3)\text{NHC}_6\text{H}_4\text{CF}_3]^+$ besteht aber noch die Möglichkeit zu einer weiteren interessanten Fragmentierungsreaktion. Es kann nämlich CrF als Neutralteilchen abgespalten werden:



Die Bildung des metallfreien Ions der Massenzahl 168 ($I_r = 22$) aus dem Ion $[\text{Cr}-\text{Carben}]^+$ wird auch durch einen metastabilen Peak bei m/e 118.1 angezeigt. Die Eliminierung von Metallfluorid-Neutralteilchen aus Ionen, die außer dem Metallatom auch C-F-Bindungen enthalten, ist offensichtlich ein Prozeß von allgemeiner Gültigkeit²⁴⁻²⁶.

²³) Untersuchung von A. Prox, Techn. Hochschule München (A. E. I.-Massenspektrometer MS 9).

²⁴) M. I. Bruce, J. organomet. Chem. 10, 495 (1967).

²⁵) R. B. King und F. T. Korenowski, Chem. Commun. 1966, 771.

²⁶) J. M. Miller, J. chem. Soc. [London] A 1967, 828.

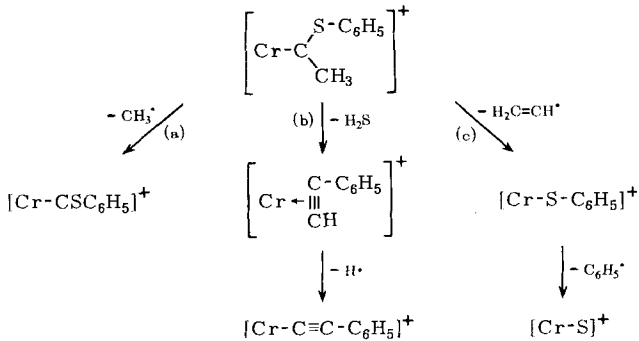
d) Thiocarbon-Komplexe

Hier ist bislang nur die Thiophenylverbindung $(\text{CO})_5\text{Cr}-\text{C}(\text{CH}_3)\text{SC}_6\text{H}_5$ bekannt, deren Massenspektrum Tab. 6 wiedergibt.

Im Hinblick auf die CO-Eliminierung tritt in diesem Fall eine Besonderheit auf; das Ion $[(\text{CO})_3\text{Cr-Carben}]^+$ wird nicht beobachtet. Stattdessen weist ein metastabiler Peak auf die kombinierte Abspaltung zweier CO-Gruppen hin:



Der Zerfall des Ions $[\text{Cr-Carben}]^+$ läßt sich durch folgendes Schema charakterisieren:



Die Prozesse (a) und (c) verlaufen also analog wie bei den Hydroxy- und Aminocarbon-Komplexen. Für die Eliminierung von H_2S unter Umlagerung (b) gibt es zahlreiche Beispiele aus anderen Verbindungsklassen²⁰⁾. Der sie begleitende metastabile Peak ist verhältnismäßig intensiv.

Tab. 6. Massenspektrum von $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C} \begin{array}{l} \text{S}-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_3 \end{array}$

Ion	relative Intensität	Ion	relative Intensität
Cr^+	145	$\text{CrSC}_6\text{H}_5^+$	4.6
$\text{Cr}(\text{CO})^+$	4.5	$\text{CrCSC}_6\text{H}_5^+$	9.2
$\text{Cr}(\text{CO})_2^+$	2.6	$\text{CrC}(\text{CH}_3)\text{SC}_6\text{H}_5^+$	100
CrS^+	16	$(\text{CO})\text{CrC}(\text{CH}_3)\text{SC}_6\text{H}_5^+$	13
CrSH^+	5.6	$(\text{CO})_2\text{CrC}(\text{CH}_3)\text{SC}_6\text{H}_5^+$	28
$\text{CrC}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5^+$	3.0	$(\text{CO})_4\text{CrC}(\text{CH}_3)\text{SC}_6\text{H}_5^+$	8.0
$\text{CrHC}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5^+$	16	$(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{CH}_3)\text{SC}_6\text{H}_5^+$	7.8

2. Thermische Zersetzung der Carbenkomplexe

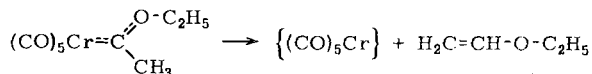
In den Massenspektren der Pentacarbonylchrom-carben-Komplexe treten auch Ionen auf, die kein Cr-Atom enthalten und die sich von den Carbenliganden selbst ableiten lassen. Da das Ionisierungspotential des Cr-Atoms durchwegs niedriger liegt als das des jeweiligen Carbenliganden, wird etwa bei dem Zerfallsprozeß



die positive Ladung fast ausschließlich am Chrom verbleiben, das Carben also lediglich als Neutralteilchen abgespalten werden. Die Tatsache, daß trotzdem vom freien Carben abgeleitete Ionen in den Spektren auftreten, beruht auf thermischen Zerfallsreaktionen der Komplexe im Massenspektrometer, die der Ionisation vorangehen. Dies zeigt sich darin, daß die relativen Intensitäten der betreffenden Ionen starken zeitlichen Schwankungen unterliegen, daß sie von der Temperatur des Einlaßsystems und der Ionenquelle abhängen und daß diese Ionen auch bei einer nominalen Elektronenenergie von ca. 10 eV noch beobachtet werden, obwohl diese Energie gerade erst ausreicht, um die ersten CO-Gruppen vom komplexen Molekül-Ion abzuspalten.

Für die thermischen Zerfallsreaktionen der Carbenkomplexe im Massenspektrometer kommen im wesentlichen drei Möglichkeiten in Betracht:

1) Im Massenspektrum erscheint ein Ion, dessen Masse der des freien Liganden entspricht. Allerdings hat dieses Ion offenbar nicht die Struktur eines Carbens; vielmehr ist der thermische Zerfall des Komplexes mit einer Umlagerung des Liganden in eine stabilere Form verbunden, z. B.



Fischer und Maasböl²⁷⁾ fanden, daß bei der Behandlung von $(\text{CO})_5\text{Cr}-\text{C}(\text{CH}_3)\text{OC}_2\text{H}_5$ mit Pyridin Äthyl-vinyl-äther entsteht, der Carbenligand sich also durch Wanderung eines H-Atoms stabilisiert. Das entsprechende Ion der Masse 72 sowie die typischen Fragment-Ionen der Verbindung werden auch im Massenspektrum des Komplexes beobachtet, während der $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Rest als $\text{Cr}(\text{CO})_6$ in Erscheinung tritt. Ein Ion bei der Massenzahl des freien Carbens findet sich in allen hier behandelten Spektren; angenommen ist lediglich das $(\text{CO})_5\text{Cr}-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{OCH}_3$.

2) Der thermisch abgespaltene Carbenligand stabilisiert sich durch Aufnahme zweier H-Atome von Nachbarmolekülen. Dieser Fall tritt bei allen Arylaminocarben-Komplexen sowie beim $(\text{CO})_5\text{Cr}-\text{C}(\text{CH}_3)\text{N}(\text{CH}_3)_2$ auf. Im 10 eV-Spektrum beobachtet man dann neben dem Ion bei der Massenzahl des freien Carbens ein Ion, das zwei Masseneinheiten höher liegt.

3) Der thermisch abgespaltene Carbenligand stabilisiert sich durch Dimerisierung. Diese Reaktionsweise zeigen fast alle genannten Komplexe in mehr oder weniger ausgeprägtem Maße. Im Falle von $(\text{CO})_5\text{Cr}-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{OCH}_3$ wurde das Dimerisierungsprodukt des Carbens, nämlich Dimethoxystilben, auch in präparativem Maßstab durch thermische Zersetzung gewonnen²⁸⁾.

Schließlich können auch weitere Folgeprodukte des thermisch abgespaltenen Carbenliganden im Massenspektrometer entstehen. Erwähnt sei, daß in den Spektren der Arylaminocarben-Komplexe auch die freien Amine $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{R}$ erscheinen.

Wegen der Häufigkeitsschwankungen der Ionen $[\text{Carben}]^+$ und ihrer Folgeprodukte wurde bewußt auf ihre Angabe in den Spektrentabellen verzichtet. Es sei jedoch darauf hingewiesen, daß die Intensitäten dieser Ionen relativ hohe Werte annehmen können.

²⁷⁾ E. O. Fischer und A. Maasböl, J. organomet. Chem. **12**, P15 (1968).

²⁸⁾ H. Werner und B. Heckl, in Vorbereitung.

3. Ionisierungsenergien der Carbenkomplexe

Tab. 7 enthält die von uns massenspektroskopisch gemessenen Ionisationspotentiale (I. P.) der Chrom-carben-Komplexe zusammen mit einigen Vergleichswerten. Die I. P.-Werte waren innerhalb 0.05 bis 0.1 eV reproduzierbar.

Die relativ niedere Lage der I. P.-Werte läßt den Schluß zu, daß das bei der Ionisation entfernte Elektron einem Orbital entstammt, das energetisch weitgehend den Charakter einer 3d-Funktion des freien Zentralmetallatoms besitzt²⁹⁾; die Ladung im Molekül-Ion dürfte somit auch vorwiegend am Cr-Atom lokalisiert sein. Je höher die durch die Gesamtheit der Liganden am Zentralatom erzeugte Ladungsdichte ist, desto leichter läßt sich ein Elektron bei der Ionisierung abspalten, desto niedriger liegt also das I. P.³⁰⁾.

Tab. 7. Ionisationspotentiale [I. P.] von $(\text{CO})_5\text{Cr}=\overset{\text{X}}{\underset{\text{Y}}{\text{C}}}$ -Komplexen

Y = CH ₃ ; X =	I. P. [eV]	Vergleichswerte	
-S-C ₆ H ₅	7.83	Cr(CO) ₆	8.18 eV
-O-CH ₃	7.46	(CO) ₅ CrCNC ₆ H ₅	7.62 eV
-NH ₂	7.35	Cr _{atomar}	6.76 eV
-NH-CH ₃	7.30		
-N(CH ₃) ₂	7.15		
-NH-C ₂ H ₅	7.11		
-N(C ₂ H ₅) ₂	7.01		
-NH-i-C ₃ H ₇	7.08		
-NH-t-C ₄ H ₉	6.98		
-NH-CH ₂ C ₆ H ₅	7.09		
-NH-C ₆ H ₁₁	7.04		
-NH-C ₆ H ₅	7.02		
-NH-C ₆ H ₄ -CH ₃ -(p)	6.81		
-NH-C ₆ H ₄ -OCH ₃ -(p)	6.90		
-NH-C ₆ H ₄ -Cl-(p)	7.40		
-NH-C ₆ H ₄ -CF ₃ -(p)	7.85		
Y = C ₆ H ₅ ; X = OCH ₃	7.26		

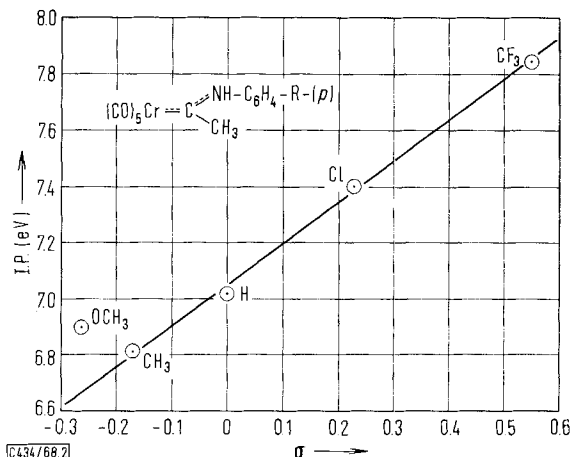
Die Elektronendichte am Zentralmetall wird durch das Verhältnis von Donor- und Acceptorstärke der Liganden bestimmt. CO als starker Acceptor senkt die Elektronendichte; Cr(CO)₆ zeigt demgemäß das höchste I. P. in dieser Reihe. Der Carbenligand ist ein stärkerer Donator und sicherlich wesentlich schwächerer Acceptor als CO, die Elektronendichte am Cr-Atom wird dadurch erhöht, das I. P. fällt.

Die I. P.-Werte werden darüber hinaus stark von der Art der Substituenten am Carben-C-Atom beeinflusst. Dieser Effekt tritt am deutlichsten in der Reihe der Aminocarben-Komplexe hervor. Mit zunehmender Alkylsubstitution am Stickstoff erniedrigen sich die I. P.-Werte der Verbindungen, was auf die elektronenliefernde Wirkung der Alkylgruppen zurückzuführen ist. Bei den Anilincarben-Komplexen dürfte sich zusätzlich noch die Stabilisierung der Ionen durch Delokalisierung der positiven Ladung aufgrund der hier bestehenden günstigen Resonanzmöglichkeit auswirken. Auch dadurch wird eine Erniedrigung des I. P. bewirkt. Ferner ist aus Tab. 7 ersichtlich, daß sich ein *p*-Substituent am über den Stickstoff gebundenen

²⁹⁾ Vgl. K. G. Caulton und R. F. Fenske, Inorg. Chem. 7, 1273 (1968).

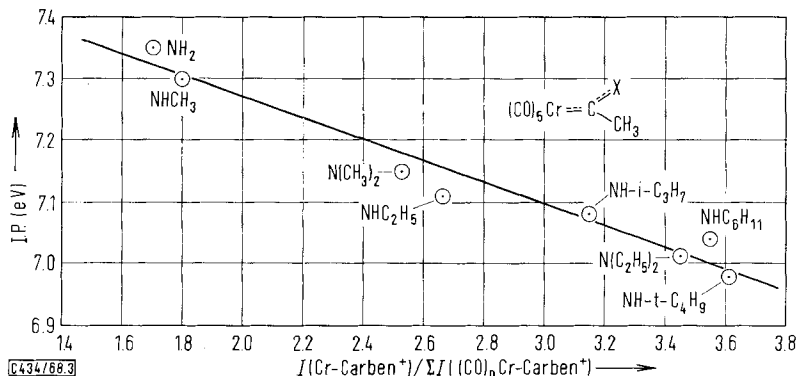
³⁰⁾ J. Müller und M. Herberhold, J. organomet. Chem. 13, 399 (1968).

Phenylrest auf das I. P. des Komplexes in beachtlichem Maße auswirkt. Zwischen der σ -Hammett-Konstante des p -Substituenten und dem I. P. des Carbenkomplexes existiert ein annähernd linearer Zusammenhang (Abbild. 2).



Abbild. 2. Beziehung zwischen den I. P.-Werten der Arylaminocarben-Komplexe und den σ -Hammett-Konstanten der Substituenten R

Es bestehen aber auch Beziehungen zwischen den Ionenintensitäten in den Massenspektren der Carbenkomplexe und den I. P.-Werten der Verbindungen. Abbild. 3 veranschaulicht ein Beispiel. Das Ion $[\text{Cr-Carben}]^+$ sollte durch einen zunehmenden elektronenliefernden Effekt der Substituenten am Carben-C-Atom gegenüber den noch CO-haltigen Ionen $[(\text{CO})_n\text{Cr-Carben}]^+$ ($n = 1-5$) eine relative Stabilisierung erfahren, das Verhältnis der Intensität des Ions $[\text{Cr-Carben}]^+$ zur Summe der Intensitäten der Ionen $[(\text{CO})_n\text{Cr-Carben}]^+$ sollte also ansteigen, was auch tatsächlich der Fall ist (Abbild. 3). Da aber die elektronenliefernde Wirkung der Substituenten zugleich das I. P. der Komplexe beeinflusst, resultiert wieder ein annähernd linearer Zusammenhang zwischen beiden Größen (Abbild. 3).



Abbild. 3. Zusammenhänge zwischen den I. P.-Werten der Alkylaminocarben-Komplexe und dem Verhältnis der Intensitäten der Ionen $[\text{Cr-Carben}]^+$ zur Summe der Intensitäten der Ionen $[(\text{CO})_n\text{Cr-Carben}]^+$ ($n = 1-5$)

Wir sind zu großem Dank verpflichtet Herrn Prof. Dr. E. O. Fischer für die Unterstützung dieser Arbeit sowie der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, Bad Godesberg, für die Überlassung des Massenspektrometers. J. A. C. dankt der *CIBA Fellowship Trust* für die Gewährung eines Stipendiums.

Beschreibung der Versuche

Die Untersuchungen wurden mit einem einfachfokussierenden Atlas-CH 4-Massenspektrometer unter Verwendung der Elektronenstoß-Ionenquelle AN 4 durchgeführt. Die Verdampfung der Proben erfolgte über ein heizbares Direkteinlaßsystem, dessen Temperatur zur Vermeidung thermischer Zersetzung möglichst niedrig gehalten wurde. Die Ionenquellentemperaturen lagen zwischen 160 und 190°. Der Elektronenauffängerstrom betrug 18.5 μA , die Ionenbeschleunigungsspannung 3000 V. Als Auffänger diente ein SEV. Die Massenspektren wurden bei einer nominalen Elektronenenergie von 50 eV aufgenommen, die angegebenen Ionenintensitätswerte in Bezug auf Isotopenbeiträge korrigiert.

Zur Messung der Auftrittsenergien wurden die Ionenziehspannungen, das Elektronenblendenpotential sowie die Potentialdifferenz zwischen Ionisierungsgehäuse und Elektronenauffänger gleich Null gesetzt. Die Auswertung der erhaltenen Ionenausbeutekurven erfolgte nach dem Extrapolationsverfahren von Warren³¹⁾ und zur Kontrolle teilweise nach dem semilogarithmischen Verfahren von Lossing³²⁾. Als Standardgas diente Xenon. Die Verbindungen wurden gemäß den in der Literatur 2, 4, 6, 16, 17, 27) angegebenen Methoden dargestellt.

³¹⁾ J. W. Warren, *Nature* [London] **165**, 810 (1950).

³²⁾ F. P. Lossing, A. W. Tickner und W. A. Bryce, *J. chem. Physics* **19**, 1254 (1951).