

Jörn Müller und Peter Göser

Massenspektroskopische Untersuchungen an substituierten Benzol-chromtricarbonyl-Komplexen

Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München
(Eingegangen am 17. April 1969)

Die Massenspektren von substituierten Benzol-chromtricarbonylen der allgemeinen Formel $(\text{CO})_3\text{CrC}_6\text{H}_5\text{-X}$ ($\text{X} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5, \text{F}, \text{J}, \text{OH}, \text{OCH}_3, \text{NH}_2, \text{COCH}_3, \text{OCOCH}_3, \text{CO}_2\text{R}, \text{CH}_2\text{-CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ und $\text{CH}=\text{CH}\text{-CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$) werden angegeben und die Fragmentierungsprozesse diskutiert. Die Bruchstückbildung der Komplexe weicht im allgemeinen stark vom Zerfall der freien Liganden ab und wird wesentlich durch das Zentralmetall bestimmt. Die Fragmentierung der Komplexe mit Esterfunktionen verläuft überdies wesentlich vielfältiger als die der freien aromatischen Ester.

Bereits mehrfach haben wir über das elektronenstoßinduzierte Fragmentierungsverhalten von Übergangsmetall- π -Komplexen mit einfachen aromatischen Ligandensystemen berichtet¹⁻⁴). Die Bruchstückbildung beschränkt sich hier im wesentlichen auf die Abspaltung der intakten Liganden. Die Einführung funktioneller Substituenten ließ erwarten, daß in stärkerem Maße auch Teilfragmentierungen des π -gebundenen Aromaten beobachtbar würden. Als Untersuchungsobjekte schienen die präparativ leicht zugänglichen ringsubstituierten Benzol-chromtricarbonyle besonders günstig, da hier zudem die Möglichkeit eines direkten Vergleichs mit dem Fragmentierungsverhalten der freien Liganden besteht, wodurch der Einfluß des Zentralmetalls deutlich zutage tritt. Einige Vertreter des genannten Komplextyps wurden anderweitig schon massenspektroskopisch untersucht⁵⁻⁷).

1. Energetische Betrachtungen

Der Zerfall der Benzol-chromtricarbonyl-Kationen im Massenspektrometer besteht primär vorwiegend in der Eliminierung der CO-Gruppen, dann erst erfolgt die Abspaltung des Aromaten. Messungen des Ionisierungs- (I.-P.) und der Auftrittspotentiale (A.-P.) der Hauptionen im Spektrum der Stammverbindung $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_3$ ergaben nachstehende Werte:

$$\text{I.-P. } [\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_3] = 7.30 \pm 0.1 \text{ eV} \quad \text{A.-P. } [\text{C}_6\text{H}_6\text{CrCO}^+] = 8.5 \pm 0.1 \text{ eV}$$

$$\text{A.-P. } [\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}^+] = 10.5 \pm 0.2 \text{ eV} \quad \text{A.-P. } [\text{Cr}^+] = 12.9 \pm 0.2 \text{ eV}$$

¹) J. Müller und L. D'Or, J. organomet. Chem. **10**, 313 (1967).

²) J. Müller und P. Göser, J. organomet. Chem. **12**, 163 (1968).

³) G. E. Herberich und J. Müller, J. organomet. Chem. **16**, 111 (1969).

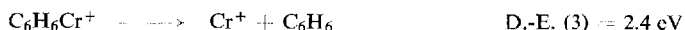
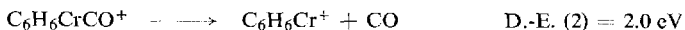
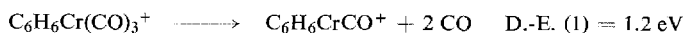
⁴) J. Müller, Chem. Ber. **102**, 152 (1969).

⁵) N. Maoz, A. Mandelbaum und M. Cais, Tetrahedron Letters [London] **25**, 2087 (1965).

⁶) S. Pignataro und F. P. Lossing, J. organomet. Chem. **10**, 531 (1967).

⁷) Vgl. die Übersicht: M. I. Bruce, Advances organomet. Chem. **6**, 273 (1968).

Daraus errechnen sich folgende Dissoziationsenergien (D.-E.):



D.-E. (1) kann — speziell bei den Komplexen mit Carbonylsubstituenten am Ring — so niedere Werte annehmen, daß die Abspaltung der ersten beiden CO-Liganden auch in einem gekoppelten Prozeß erfolgt. Für uns von Interesse ist vor allem der Wert D.-E. (3). Abschätzend läßt sich nämlich sagen, daß Bruchstückionen, die durch Teilfragmentierung des π -gebundenen Aromaten entstehen, im Massenspektrum nur dann mit höherer Intensität auftreten werden, wenn für den betreffenden Spaltprozeß weniger als ca. 2.4 eV vonnöten sind. Aufgrund dieser Überlegung scheint es gerechtfertigt, auch weniger häufige Ionen in die folgenden Betrachtungen mit einzubeziehen.

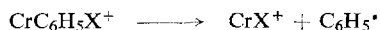
2. Massenspektren

a) Komplexe mit einfachen Substituenten

Eine Auswahl der Massenspektren von Chromtricarbonyl-Komplexen mit alkyl-, aryl-, halogen-, sauerstoff- und stickstoffsubstituierten Benzolliganden zeigt Tab. 1. Der Übersicht halber wurden Fragmente wie CrC_2H^+ , CrC_2H_2^+ , CrC_3H_2^+ und CrC_4H_3^+ sowie die doppelt geladenen Ionen $(\text{CO})_n\text{CrC}_6\text{H}_5\text{X}^{++}$ ($n = 0-2$) fortgelassen; diese Ionen treten meist auch nur in geringer Intensität auf. Bezüglich der doppelt geladenen Ionen sei nur angeführt, daß sich ihr Zerfall ebenfalls unter Abspaltung neutraler CO-Einheiten vollzieht, beide Ladungen also am Cr-haltigen Rest verbleiben.

Im Hinblick auf die Teilfragmentierung des Ions $\text{CrC}_6\text{H}_5\text{X}^+$ treten folgende Besonderheiten auf:

a) Ist X ein Substituent höherer Elektronegativität, so erscheinen im Massenspektrum das Ion CrX^+ und dessen Folgebruchstücke. In einigen Fällen beobachtet man auch die metastabilen Übergänge für den Vorgang



Beim Acetophenon-Komplex erfolgt allerdings die entsprechende Umlagerung nicht durch Wanderung des Acetyl- sondern vielmehr des Methyl-Radikals unter Eliminierung eines Benzoyl-Radikals.

b) Während freies Toluol unter Elektronenbeschuß leicht in das Benzyl- bzw. Tropylium-Ion übergeht⁸⁾, ist die Abspaltung eines H-Atoms beim Chromkomplex nur von untergeordneter Bedeutung. Analog liegen die Verhältnisse bei den Xylol- und Mesitylen-chromtricarbonylen.

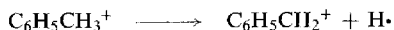
c) Das Ion CrC_5H_5^+ tritt praktisch in keinem Falle auf, obwohl dieses Ion hinreichend stabil wäre^{1,2)}. Hingegen erscheint das Bruchstück C_5H_5^+ in den Spektren von freiem Phenol, Anisol und Anilin mit relativ hohen Intensitäten.

⁸⁾ Bezüglich der Fragmentierung der freien Liganden sei auf Lehrbücher der Massenspektrometrie organischer Verbindungen verwiesen.

Tab. 1. Massenspektren von $(\text{CO})_3\text{CrC}_6\text{H}_5\text{X}$ -Komplexen

Ion	Relative Intensität für X =									
	H	CH ₃	C ₆ H ₅	F	J	OH	OCH ₃	NH ₂	COCH ₃	OCOCH ₃
Cr ⁺	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
CrO ⁺	—	—	—	—	—	1.1	0.1	—	0.4	0.8
CrOH ⁺	—	—	—	—	—	5.9	0.2	—	0.5	1.9
CrCH ₃ ⁺	—	—	—	—	—	—	—	—	0.5	3.7
CrCO ⁺	3.4	2.1	1.3	5.8	5.2	4.8	2.9	6.3	2.1	2.8
Cr(X-H) ⁺	—	—	—	—	—	1.1	0.8	1.0	—	—
CrX ⁺	—	—	—	13	8.4	5.9	0.5	4.1	—	16
CrC ₆ H ₃ ⁺	—	—	—	1.0	1.0	—	—	—	—	0.2
CrC ₆ H ₄ ⁺	—	—	—	—	1.0	—	—	0.1	—	0.2
CrC ₆ H ₅ ⁺	0.6	—	—	—	6.6	0.1	0.6	—	2.2	0.7
CrC ₆ H ₅ O ⁺	—	—	—	—	—	3.5	5.3	—	—	17
CrC ₆ H ₅ OH ⁺	—	—	—	—	—	32	—	—	—	17
CrC ₆ H ₅ OCH ₃ ⁺	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1.7
CrC ₆ H ₅ OCO ⁺	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.8
CrC ₆ H ₅ (X-H) ⁺	0.6	1.1	1.0	0.7	0.3	3.5	0.7	2.5	0.8	1.2
CrC ₆ H ₅ X ⁺	32	41	55	23	32	32	46	32	40	67
COCrC ₆ H ₅ X ⁺	2.4	3.5	15	3.0	19	5.0	8.0	6.6	5.9	4.8
(CO) ₂ CrC ₆ H ₅ X ⁺	0.7	0.4	<0.1	0.7	0.8	0.6	0.3	0.4	0.2	2.6
(CO) ₃ CrC ₆ H ₅ X ⁺	19	19	15	20	20	18	20	13	14	16

Die unter b) und c) genannten Erscheinungen finden ihre Erklärung einmal durch die eingangs beschriebenen Energieverhältnisse. So ist z. B. für den Prozeß



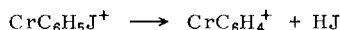
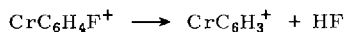
eine Energie von ca. 3 eV vonnöten⁹⁾; dieser Wert ist jedoch deutlich höher als D.-E. (3). Zum anderen ist möglicherweise das π -System des Sechsringliganden durch die Komplexbildung so fixiert, daß Ringerweiterungen oder -verengungen nicht stattfinden können.

d) Für die andernorts⁷⁾ beschriebene Fragmentierungsreaktion von Anisol-Cr(CO)₃

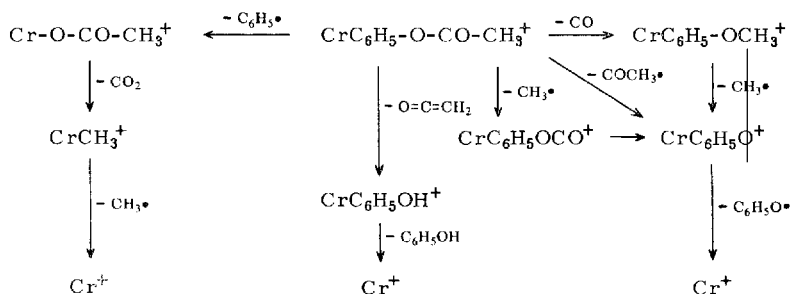


ergaben sich in unseren Spektren keinerlei Anhaltspunkte!

e) Im Massenspektrum von (CO)₃CrC₆H₅J treten in geringer Intensität auch die Ionen (CO)_nCrC₆H₅⁺ (n = 0–3) auf. Als primärer Zerfallsprozeß kann hier also neben der CO-Eliminierung auch Abspaltung eines Jodatoms stattfinden. Bezüglich der Eliminierung von Halogenwasserstoff ergaben sich aus Ionenintensitäten und metastabilen Peaks Unterschiede zwischen dem Fluorbenzol- und dem Jodbenzol-Komplex:



f) Die größte Vielfalt an Teilfragmentierungsprozessen in dieser Reihe zeigt das Phenylacetat-Cr(CO)₃. Anhand zahlreicher metastabiler Peaks ergab sich hier folgendes Zerfallsschema für das Ion CrC₆H₅X⁺:



Mit der Fragmentierung des freien Liganden hat der Komplex nur die Ketenabspaltung gemeinsam. Das Ion C₆H₅O⁺ tritt im Spektrum des Phenylacetats praktisch nicht auf. Die angeführten Spaltreaktionen werden verständlich, wenn man eine zusätzliche Koordinierung des Cr-Atoms mit dem ringnahen O-Atom annimmt.

b) Komplexe mit Esterfunktionen

Die Massenspektren der Chromtricarbonylkomplexe von Benzoesäureestern (Tab. 2), Zimtsäure-äthylester (Tab. 3) und Phenyllessigsäure-äthylester (Tab. 4) zeigen eine Reihe von Gemeinsamkeiten.

⁹⁾ Entnommen der Zusammenstellung in *F. H. Field* und *J. L. Franklin*, *Electron Impact Phenomena*, S. 267, Academic Press Inc., New York 1957.

Tab. 2. Massenspektren von Benzoessäureester-Cr(CO)₃-Komplexen
 (CO)₃CrC₆H₅-CO₂C_nH_{2n+1}

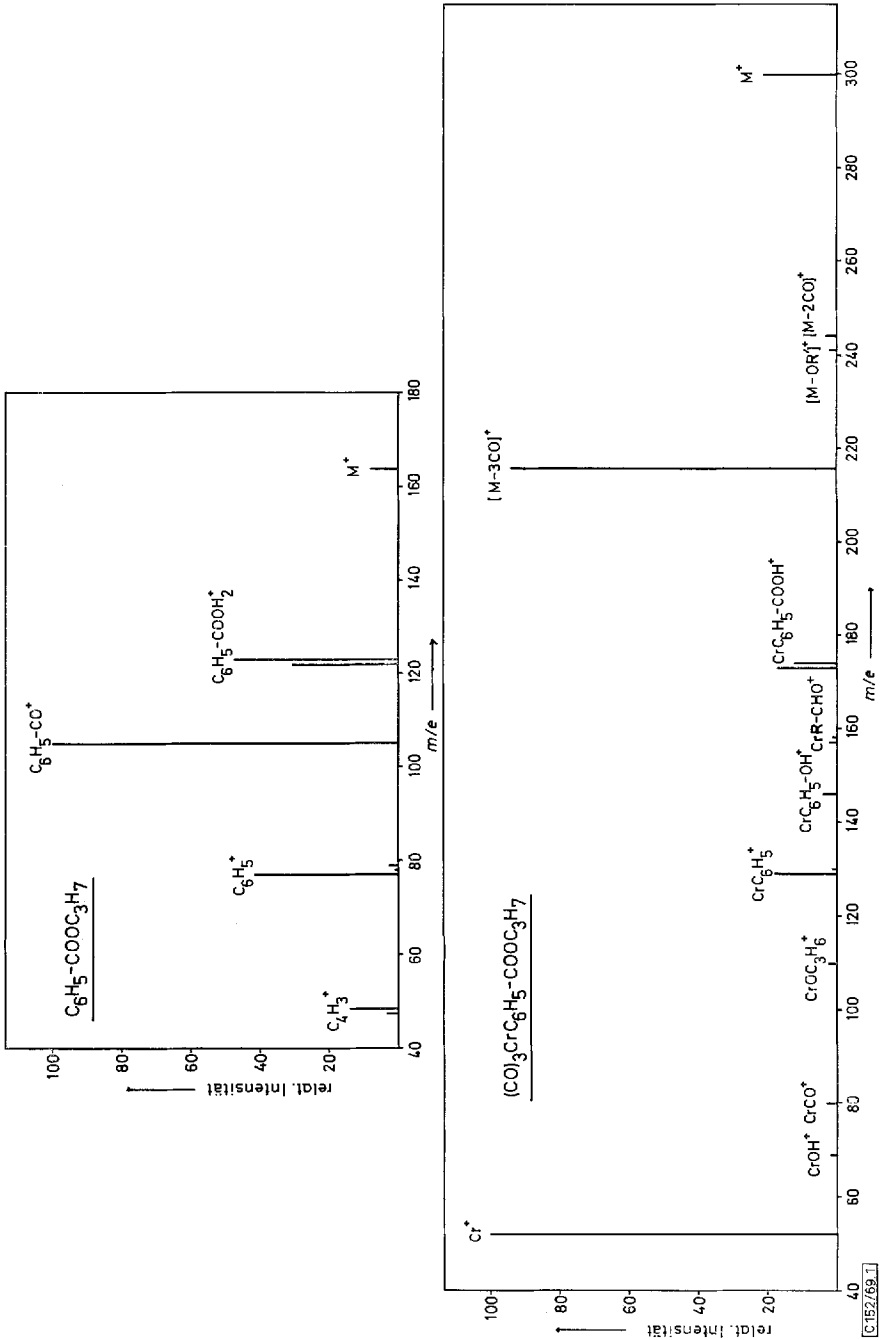
Ion	Relative Intensität für n =			
	1	2	3	4
Cr ⁺	100	100	100	100
CrO ⁺	0.4	1.1	1.1	1.0
CrOH ⁺	0.3	2.0	1.9	1.9
CrCO ⁺	2.4	2.4	2.3	2.0
CrOC _n H _{2n} ⁺	4.2	5.3	2.5	2.4
CrOC _n H _{2n+1} ⁺	1.9	0.3	—	—
CrC ₆ H ₅ ⁺	6.3	18	18	21
CrC ₆ H ₆ ⁺	3.9	2.0	1.4	1.7
CrC ₆ H ₅ OH ⁺	—	1.4	3.8	4.1
CrC ₆ H ₅ CO ⁺	1.2	1.8	2.0	2.1
CrC ₆ H ₅ CHO ⁺	0.8	1.6	1.2	1.3
CrC ₆ H ₅ CO ₂ ⁺	2.1	20	17	22
CrC ₆ H ₅ CO ₂ H ⁺	—	2.3	12	17
(CO)CrC ₆ H ₅ CO ⁺	0.5	0.8	0.8	0.7
(CO) ₂ CrC ₆ H ₅ CO ⁺	0.2	0.3	0.4	0.4
(CO) ₃ CrC ₆ H ₅ CO ⁺	1.0	2.1	2.1	1.6
CrC ₆ H ₅ CO ₂ C _n H _{2n+1} ⁺	65	87	94	112
(CO)CrC ₆ H ₅ CO ₂ C _n H _{2n+1} ⁺	2.7	3.2	3.0	3.6
(CO) ₂ CrC ₆ H ₅ CO ₂ C _n H _{2n+1} ⁺	0.1	0.2	<0.1	<0.1
(CO) ₃ CrC ₆ H ₅ CO ₂ C _n H _{2n+1} ⁺	20	22	21	21

 Tab. 3. Massenspektrum von Zimtsäure-äthylester-Cr(CO)₃

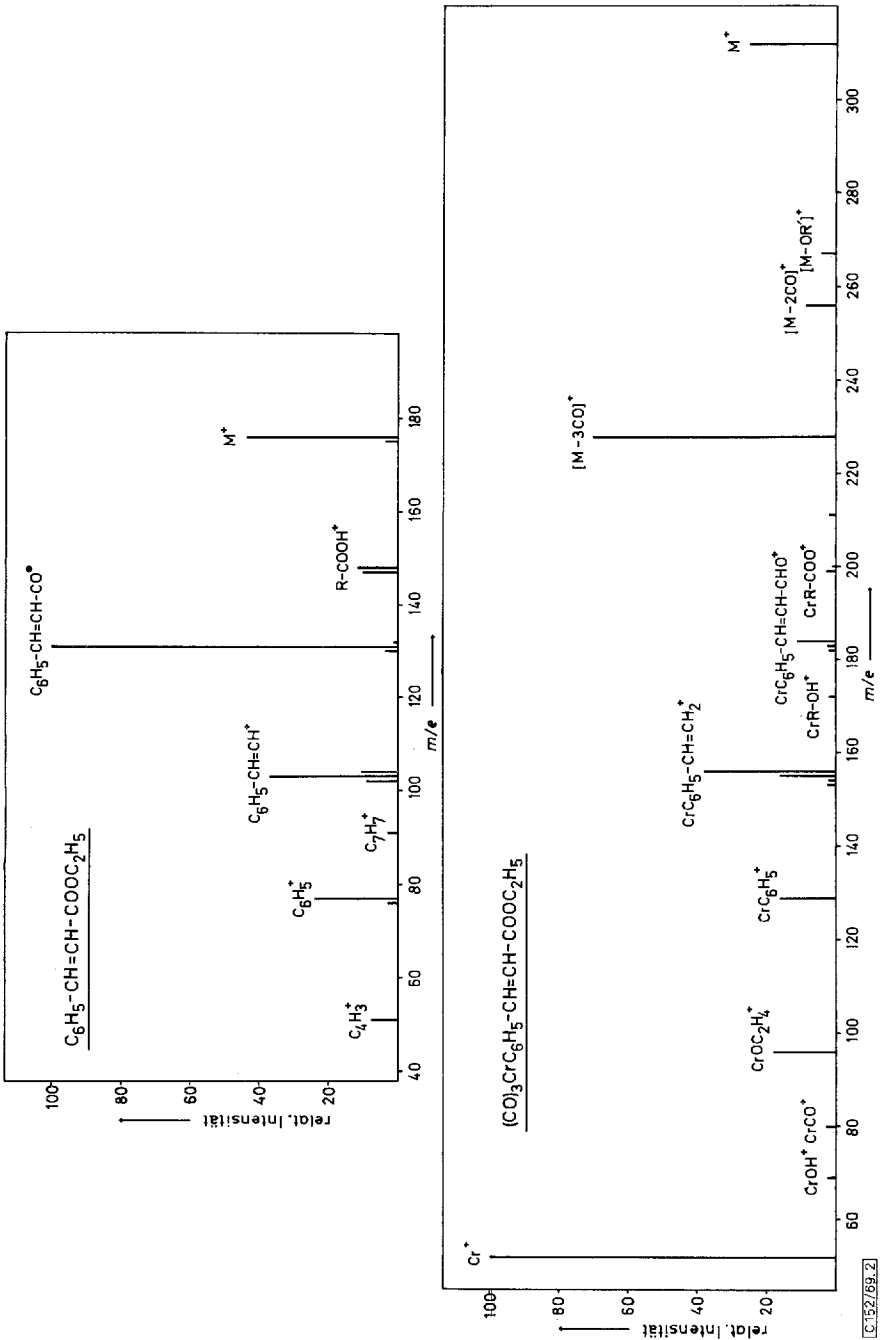
Ion	relative Intensität	Ion	relative Intensität
Cr ⁺	100	CrC ₆ H ₅ -CH=CH-CO ⁺	2.3
CrO ⁺	0.4	(CO)CrC ₆ H ₅ -CH=CH-CO ⁺	2.0
CrOH ⁺	2.2	(CO) ₂ CrC ₆ H ₅ -CH=CH-CO ⁺	0.1
CrCO ⁺	2.7	(CO) ₃ CrC ₆ H ₅ -CH=CH-CO ⁺	3.9
CrOC ₂ H ₄ ⁺	18	CrC ₆ H ₅ -CH=CH-CHO ⁺	11
CrC ₆ H ₅ ⁺	16	CrC ₆ H ₅ -CH=CH-CO ₂ ⁺	2.6
CrC ₆ H ₅ -C≡C ⁺	2.3	CrC ₆ H ₅ -CH=CH-CO ₂ H ⁺	1.0
CrC ₆ H ₅ -C≡CH ⁺	2.2	CrC ₆ H ₅ -CH=CH-CO ₂ C ₂ H ₅ ⁺	70
CrC ₆ H ₅ -CH=CH ⁺	16	(CO)CrC ₆ H ₅ -CH=CH-CO ₂ C ₂ H ₅ ⁺	8.6
CrC ₆ H ₅ -CH=CH ₂ ⁺	38	(CO) ₂ CrC ₆ H ₅ -CH=CH-CO ₂ C ₂ H ₅ ⁺	<0.1
CrC ₆ H ₅ -CH=CH-OH ⁺	1.5	(CO) ₃ CrC ₆ H ₅ -CH=CH-CO ₂ C ₂ H ₅ ⁺	25
CrC ₆ H ₅ -CH=C=CO ⁺	2.0		

 Tab. 4. Massenspektrum von Phenyllessigsäure-äthylester-Cr(CO)₃

Ion	relative Intensität	Ion	relative Intensität
Cr ⁺	100	CrC ₆ H ₅ -CH ₂ -CO ⁺	2.8
CrO ⁺	0.4	(CO)CrC ₆ H ₅ -CH ₂ -CO ⁺	1.5
CrOH ⁺	1.7	(CO) ₂ CrC ₆ H ₅ -CH ₂ -CO ⁺	3.3
CrCO ⁺	2.1	(CO) ₃ CrC ₆ H ₅ -CH ₂ -CO ⁺	0.5
CrOC ₂ H ₄ ⁺	4.3	CrC ₆ H ₅ -CH ₂ -CHO ⁺	0.7
CrOC ₂ H ₅ ⁺	0.5	CrC ₆ H ₅ -CH ₂ -CO ₂ ⁺	0.8
CrC ₇ H ₆ ⁺	1.6	CrC ₆ H ₅ -CH ₂ -CO ₂ H ⁺	7.2
CrC ₇ H ₇ ⁺	29	CrC ₆ H ₅ -CH ₂ -CO ₂ C ₂ H ₅ ⁺	109
CrC ₇ H ₈ ⁺	5.2	(CO)CrC ₆ H ₅ -CH ₂ -CO ₂ C ₂ H ₅ ⁺	4.6
CrC ₆ H ₅ -CH ₂ -OH ⁺	4.7	(CO) ₂ CrC ₆ H ₅ -CH ₂ -CO ₂ C ₂ H ₅ ⁺	1.3
CrC ₆ H ₅ -CH=CO ⁺	2.3	(CO) ₃ CrC ₆ H ₅ -CH ₂ -CO ₂ C ₂ H ₅ ⁺	18

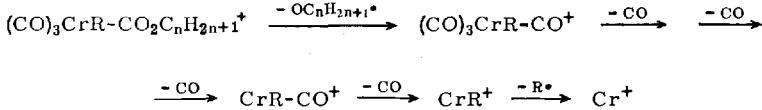


Abbild. 1. Massenspektren von Benzoesäure-propylester und Benzoesäure-propylester-chromtricarbyl ($R = C_6H_5$; $R' = C_3H_7$)

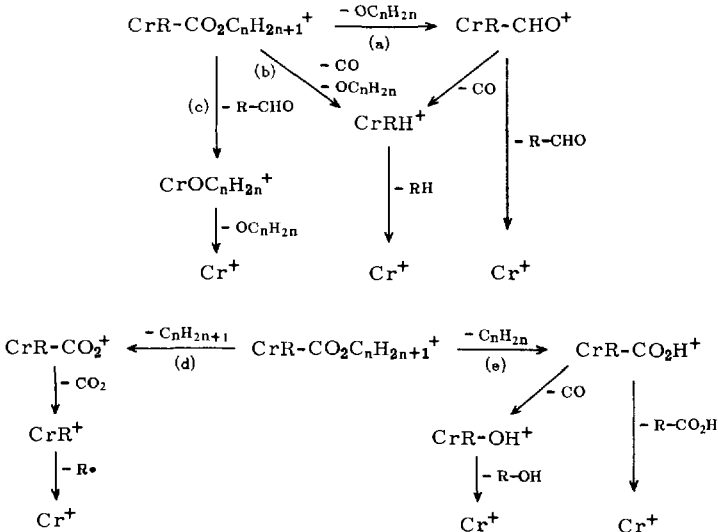


Abbild. 2. Massenspektren von Zimtsäure-äthylester und Zimtsäure-äthylester-chromtrichromyl ($R = C_6H_5-CH=CH$; $R' = C_2H_5$)

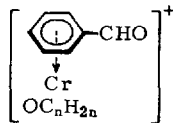
Ausgehend vom Molekülion findet hier parallel zur üblichen primären Abspaltung der CO-Liganden in geringem Ausmaße bereits eine Spaltung der Estergruppe statt, die in der Eliminierung des der Alkoholkomponente zugrundeliegenden Alkoxy-Radikals besteht:



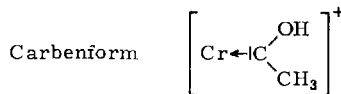
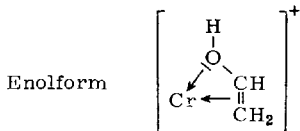
Die Abspaltung eines Alkoxy-Radikals beobachtet man sonst nur bei den freien Methylestern; die freien Ester höherer Alkohole (ab C_2) unterliegen dagegen primär der energetisch günstigeren Olefinabspaltung unter *McLafferty*-Umlagerung. Auch das Ion $\text{CrR}-\text{CO}_2\text{C}_n\text{H}_{2n+1}^+$ zerfällt auf anderen Wegen, wie folgende allgemeine Fragmentierungsschemata zeigen:



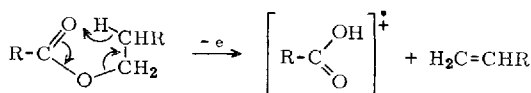
Die Spaltprozesse (a) und (c) lassen sich am ehesten durch die Annahme eines umgelagerten Zwischenproduktes deuten, von dem aus beide Zerfallsreaktionen möglich sind (Beispiel $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$):



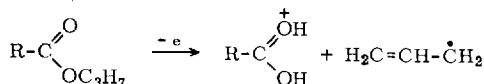
Für die Gruppierung $\text{CrOC}_n\text{H}_{2n}$ wären zwei Konstitutionen denkbar (Beispiel $n = 2$):



Besonderes Interesse beanspruchen die Prozesse (d) und (e). Die Spaltreaktion (d) tritt bei keinem der freien Ester ein; an ihrer Stelle beobachtet man hier ausschließlich die *McLafferty*-Umlagerung



bzw. in Konkurrenz dazu bei Estern mit Alkoholkomponenten ab C₃ die Eliminierung eines Allyl- oder eines höheren olefinischen Radikals unter doppelter Wasserstoffwanderung (Beispiel n = 3):

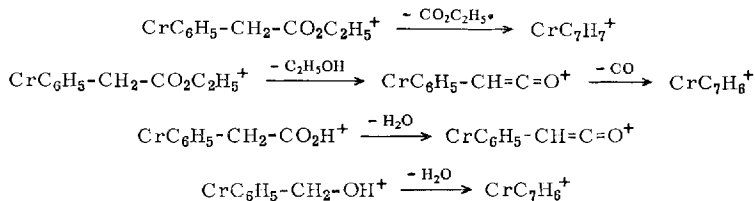


Letzterer Zerfallsprozeß ließ sich bei den π -gebundenen aromatischen Estern in keinem Falle nachweisen.

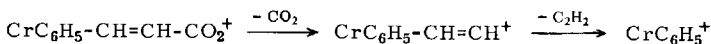
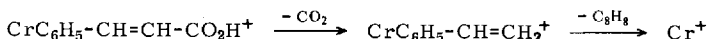
Das vergleichsweise geringe Ausmaß der Spaltung nach *McLafferty* (Prozeß (e)) bei den Chromkomplexen beruht offenbar auf der Einbeziehung des π -Elektronensystems der Estercarbonylfunktion in die Komplexbindung; hierdurch wird der einleitende Schritt der *McLafferty*-Umlagerung, also die Wanderung eines H-Atoms an den Sauerstoff der CO-Gruppe, behindert. Diese Annahme wird bekräftigt, wenn man z. B. bei den komplexen Äthylestern die Ionenintensitätsverhältnisse $I_r[\text{CrRCO}_2^+]/I_r[\text{CrRCO}_2\text{H}^+]$ vergleicht: Für den Benzoesäureester-Komplex ergibt sich ein Wert von ca. 10:1, für den Zimtsäureester-Komplex ca. 3:1 und für den Phenylessigester-Komplex ca. 1:10, d. h. in dieser Reihe nimmt der Anteil der Olefinabspaltung gegenüber der Alkyl-Eliminierung zu. In den ersten beiden Komplexen steht die Estercarbonylgruppe jeweils in Konjugation zum Phenylring, wodurch mesomere Wechselwirkungen mit dem Cr-Atom möglich sind, was sich u. a. auch in der roten Farbe der Neutralkomplexe äußert (in den UV-Spektren tritt hier im Charge-Transfer-Bereich eine zusätzliche Bande auf¹⁰⁾). Der Phenylessigester-Komplex zeigt dagegen die für Benzol-chromtricarbonyl sonst übliche hellgelbe Farbe.

Die Alkoxy-Eliminierung, wie sie beim Molekülion beobachtet wird, findet ausgehend vom Ion $\text{CrR}-\text{CO}_2\text{C}_n\text{H}_{2n+1}^+$ nicht mehr statt. Letzteres ist bezüglich des Cr-Atoms koordinativ ungesättigt, die Abspaltung des Alkoxy-Radikals wird daher möglicherweise durch Aufnahme einer zusätzlichen koordinativen Bindung des O-Atoms der $\text{C}-\text{O}-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ -Gruppierung zum Zentralatom zugunsten der Alkyl-Radikalabspaltung blockiert.

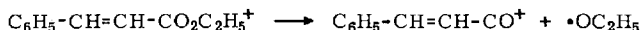
Der Phenylessigester- und der Zimtsäureester-Komplex unterliegen im Zuge ihres Zerfalls neben den bisher genannten allgemeinen Fragmentierungsreaktionen einigen weiteren Spaltprozessen, die noch kurz angeführt seien:



Die Abspaltung der gesamten Estergruppe zeigt auch der freie Ligand.



Während beim Zerfall des freien Zimtsäureesters der primäre Spaltprozeß



zum weitaus intensivsten Ion (m/e 131) des Massenspektrums führt, wird das entsprechende Bruchstück $\text{CrC}_6\text{H}_5\text{-CH=CH-CO}^+$ im Spektrum des Chromtricarbonyl-Komplexes nur in relativ geringer Häufigkeit gebildet.

In Abbild. 1 und 2 sind die vereinfachten Massenspektren von Benzoessäure-propylester-chromtricarbonyl und Zimtsäure-äthylester-chromtricarbonyl den Spektren der betreffenden aromatischen Liganden gegenübergestellt (die Isotopenpeaks wurden weggelassen, die Intensitäten korrigiert). Diese Darstellungen veranschaulichen besonders gut die Unterschiede, die zwischen den Massenspektren der freien und der komplexgebundenen Ester bestehen.

Sämtliche angegebenen Fragmentierungsprozesse der Chromtricarbonyl-Komplexe von aromatischen Estern werden von den betreffenden metastabilen Peaks begleitet.

Unser Dank gilt Herrn Professor Dr. E. O. Fischer für sein förderndes Interesse an dieser Arbeit sowie der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, Bad Godesberg, für die Überlassung des Massenspektrometers.

Beschreibung der Versuche

Als Meßgerät diente das einfachfokussierende Atlas-CH4-Massenspektrometer. Die Substanzen wurden über ein heizbares Direkteinlaßsystem ohne Vorratsbehälter und Düse in die Ionenquelle hineingedampft. Zur Vermeidung thermischer Zersetzungserscheinungen wurden Einlaßsystem und Ionenquelle auf möglichst niedriger Temperatur gehalten. Die Aufnahme der Massenspektren erfolgte mit der Ionenquelle TO4 mit Gaseinsatz; hierbei fand ein Faraday-Ionenauffänger Verwendung. Die nominale Elektronenenergie betrug 50 eV, die Ionenbeschleunigungsspannung 3000 V und der Elektronenauffängerstrom 35 μA . Die in den Tabellen angegebenen Ionenintensitäten wurden im Hinblick auf Isotopenbeiträge korrigiert.

Die *Auftrittspotentiale* wurden mit der Ionenquelle AN4 unter Verwendung eines SEV gemessen. Als Standardgas diente Xenon. Die Ionenausbeutekurven wurden nach der Methode der extrapolierten Differenzen nach Warren¹¹⁾ ausgewertet.

Die $(\text{CO})_3\text{CrC}_6\text{H}_5\text{X}$ -Komplexe mit $X = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5, \text{F}, \text{J}, \text{OH}, \text{OCH}_3$ und NH_2 wurden uns freundlicherweise von Herrn Professor Dr. E. O. Fischer zur Verfügung gestellt. Die übrigen Verbindungen wurden durch Umsetzung von Tris(acetonitril)-chromtricarbonyl¹²⁾ mit den betreffenden Aromaten in Di-n-butyläther bei 40° unter Wasserstrahlvak. dargestellt und zweimal in Benzol an Silicagel chromatographiert.

10) G. Huttner, unveröffentl. Untersuchungen.

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

12) D. P. Tate, W. R. Knipple und J. M. Augl, Inorg. Chem. **1**, 433 (1962).