

Jörn Müller und Klaus Fendler

Massenspektroskopische Untersuchungen an π -Komplexen des Chroms

Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München

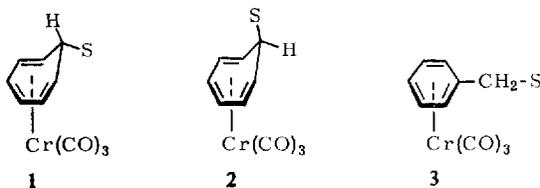
(Eingegangen am 22. Mai 1970)

Die Massenspektren ringssubstituierter π -Cycloheptatrien-chromtricarbonyl- und der isomeren π -Benzyl-chromtricarbonyl- werden angegeben und die Fragmentierungsprozesse und ihre Mechanismen diskutiert. Während freie isomere Cycloheptatriene und Benzylverbindungen sehr ähnliche Spektren ergeben, weichen die Fragmentierungswege der entsprechenden Komplexe stark voneinander ab; es besteht keine Benzyl-Tropylium-Analogie. Auf massenspektroskopischem Wege ist es ferner möglich, zwischen *exo*- und *endo*-substituierten π -Cycloheptatrien- $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplexen zu unterscheiden.

Mass Spectroscopic Investigations of Chromium π -Complexes

The mass spectra of ring substituted π -cycloheptatriene chromium tricarbonyls and of the isomeric π -benzyl chromium tricarbonyls are reported and the fragmentation processes and their mechanisms are discussed. While free isomeric cycloheptatrienes and benzyl compounds produce very similar spectra, the fragmentation patterns of the corresponding complexes deviate markedly from one another; the benzyl-tropylium analogy does not exist. By mass spectroscopic means it is possible to distinguish between *exo*- and *endo*-substituted π -cycloheptatriene- $\text{Cr}(\text{CO})_3$ complexes.

Wie wir gezeigt haben, erfährt der massenspektroskopische Zerfall von Benzolderivaten, wenn sie als π -gebundene Liganden in Metallkomplexen vorliegen, bemerkenswerte Änderungen¹⁾. Wir haben unsere Untersuchungen nun auf die elektronenstoßinduzierte Fragmentierung der erstmals von Pauson²⁾ beschriebenen ringsubstituierten π -Cycloheptatrien-chromtricarbonyl- ausgedehnt. Es sollte geprüft werden, ob auf massenspektrometrischem Wege zwischen *endo*- (1) und *exo*-Verbindungen (2)^{3,4)} unterschieden werden kann. Zum Vergleich wurden auch die zu den Cyclo-



1) J. Müller und P. Göser, Chem. Ber. 102, 3314 (1969).

2) J. D. Munro und P. L. Pauson, J. chem. Soc. [London] 1961, 3475.

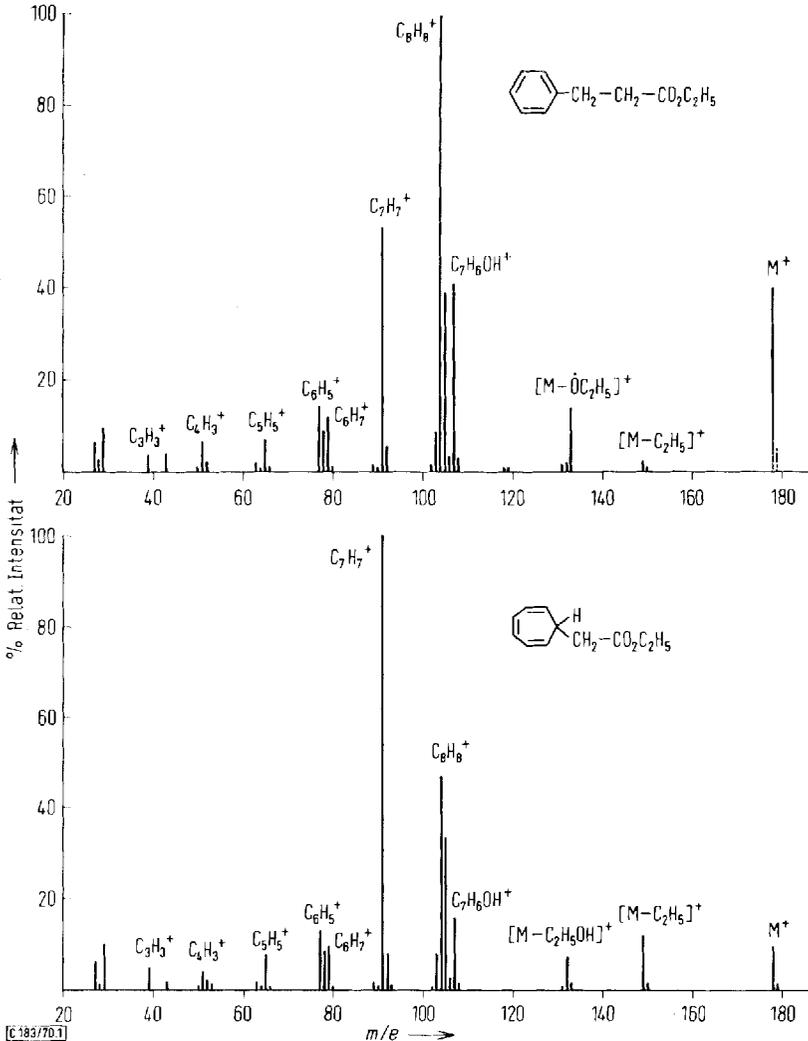
3) P. L. Pauson, G. H. Smith und J. H. Valentine, J. chem. Soc. [London] C 1967, 1057.

4) P. L. Pauson, G. H. Smith und J. H. Valentine, J. chem. Soc. [London] C 1967, 1061.

heptatrien-Komplexen isomeren π -Benzyl-chromtricarbyl (3) untersucht, um festzustellen, ob die weitgehende Analogie zwischen den Massenspektren von substituierten Cycloheptatrienen und Benzylverbindungen beim Übergang zu den entsprechenden $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplexen erhalten bleibt.

1. Massenspektren der freien Liganden

Die Massenspektren von Cycloheptatrienen und den isomeren Benzylverbindungen sind einander sehr ähnlich⁵⁾; Unterschiede bestehen im allgemeinen lediglich in den relativen Ionenintensitäten, so daß ohne Vorliegen von authentischen Vergleichs-



Abbild. 1. Massenspektren der Äthylester von Hydrozimtsäure und Cycloheptatrienyl-essigsäure

⁵⁾ Vgl. Lehrbücher der Massenspektrometrie organischer Verbindungen.

spektren massenspektrometrisch nicht entschieden werden kann, welcher Verbindungstyp vorliegt. Charakteristisch für die Fragmentierung ist die Tendenz der Molekül-Ionen, durch Abspaltung eines Radikals oder eines H-Atoms das sehr stabile Ion $C_7H_7^+$ bzw. substituierte Abkömmlinge desselben zu bilden. Da der Weiterzerfall dieser Ionen analog abläuft, gleich ob sie aus Benzyl- oder Cycloheptatrienverbindungen gebildet werden, müssen ihnen auch analoge Strukturen zugeordnet werden. Ob es sich dabei immer um Tropyliumstrukturen handelt, ist nicht in allen Fällen gesichert; viele Befunde deuten jedoch darauf hin, daß Tropylium- und Benzyl-Ionen ineinander umwandelbar sind.

In den Spektren der Verbindungen mit $S = H, OCH_3$ und CN sind die $(M-1)^+$ -Spitzen intensiv⁵⁾. Die Molekül-Ionen der Methoxy- und Nitrilverbindungen können zudem auch durch Abspaltung eines $CH_3O\cdot$ - bzw. $CN\cdot$ -Radikals direkt in das Ion $C_7H_7^+$ übergehen. Dagegen zeigen die Spektren der Derivate mit $S = CH_2 - CO_2R$ (Abbild. 1) praktisch keine $(M-1)^+$ -Ionen, da der primäre Abbau der Esterfunktion weniger Energie erfordert. Im Zuge sekundärer Zerfallsprozesse werden aber auch hier Fragmente mit Tropylium- bzw. Benzylstruktur gebildet.

2. Massenspektren der Komplexe

Allen betrachteten Verbindungen ist der für Metallcarbonyle charakteristische Abbau der Molekül-Ionen unter primärer Abspaltung der drei CO-Liganden gemeinsam. Die Eliminierung erfolgt zumeist stufenweise, doch wird auch die gekoppelte Abspaltung zweier CO-Moleküle beobachtet. Im folgenden sei nun der hier vorrangig interessierende Weiterzerfall der CO-freien Bruchstücke $CrC_6H_5-CH_2S^+$ bzw. $CrC_7H_7-S^+$ behandelt. Endprodukt der von diesen Ionen abgeleiteten Fragmentierungswege ist zumeist das Ion Cr^+ , das in nahezu allen Fällen die Basisspitze in den Massenspektren bildet.

a) $S = H$

Anhand der Spektren der Stammverbindungen (Tab. 1) lassen sich bereits drei wichtige Zerfallserscheinungen erläutern, die auch beim Abbau der substituierten Komplexe eine Rolle spielen.

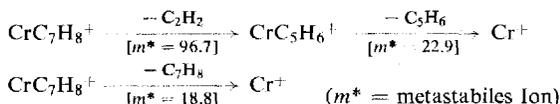
1. Der auffälligste Unterschied, der zwischen den Spektren der freien Liganden und denen der Komplexe Toluol- und Cycloheptatrien-chromtricarbonyl besteht, ist die im Vergleich zur hohen Intensität der Tropylium-Ionen sehr geringe Häufigkeit der Fragmente $CrC_7H_7^+$. Der stabile Charakter des Tropylium-Ions wird offenbar durch die Einbeziehung des 6π -Elektronensystems in die Koordinationssphäre des Chromatoms soweit abgeschwächt, daß die für die Abspaltung eines H-Atoms aus dem Ion $CrC_7H_8^+$ erforderliche Energie nicht mehr durch den Gewinn an aromatischer Resonanzenergie kompensiert werden kann. Erst im Massenspektrum von π -Cyclopentadienyl- π -cycloheptatrien-chrom(I), $C_5H_5CrC_7H_8$ ⁶⁾, tritt eine intensive $(M-1)$ -Spitze auf; die H-Abspaltung wird hier durch die starken Donoreigenschaften des C_5H_5 -Liganden und die dadurch bedingte höhere negative Ladungsdichte am Siebenring begünstigt.

⁶⁾ E. O. Fischer und J. Müller, Z. Naturforsch. **18b**, 1137 (1963).

Tab. 1. Massenspektren der unsubstituierten Komplexe ($S = H$ in 1–3)

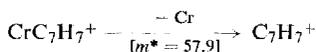
m/e	Ion	relative Intensität	
		$(CO)_3CrC_6H_5CH_3$	$(CO)_3CrC_7H_8$
52	Cr^+	100	100
53	CrH^+	0.2	0.7
77	CrC_2H^+	1.9	2.3
80	$CrCO^+$	2.1	2.6
90	$CrC_3H_2^+$	0.9	2.5
91	$CrC_3H_3^+$	1.0	1.5
91	$C_7H_7^+$	2.7	9.0
117	$CrC_5H_5^+$	<0.1	1.1
118	$CrC_5H_6^+$	<0.1	4.3
129	$CrC_6H_5^+$	<0.1	0.8
143	$CrC_7H_7^+$	1.1	1.1
144	$CrC_7H_8^+$	41	58
172	$(CO)CrC_7H_8^+$	3.5	11.7
200	$(CO)_2CrC_7H_8^+$	0.4	5.4
228	$(CO)_3CrC_7H_8^+$	19	19
72	$CrC_7H_8^{++}$	1.8	0.3
86	$(CO)CrC_7H_8^{++}$	0.9	1.4
100	$(CO)_2CrC_7H_8^{++}$	0.7	0.8

2. Die aus Cycloheptatrien- $Cr(CO)_3$ oder ringsubstituierten Derivaten gebildeten Ionen $CrC_7H_8^+$ unterliegen folgenden Zerfallsprozessen:



Dagegen beobachtet man bei den aus Benzylkomplexen entstandenen Ionen $CrC_7H_8^+$ keine Acetylenabspaltung, sondern nur den Verlust des intakten π -gebundenen Liganden. Aus dem Auftreten des Fragmentes $CrC_5H_6^+$ lassen sich also Rückschlüsse auf die Konstitution seines Vorläufers $CrC_7H_8^+$ ziehen.

3. Die $CrC_7H_7^+$ -Ionen in den Spektren der Cycloheptatrienkomplexe zerfallen bevorzugt unter Bildung des Tropylium-Ions:



Das zugehörige metastabile Ion wird selbst bei sehr geringer Intensität des $CrC_7H_7^+$ -Fragmentes noch beobachtet; das Tropylium-Ion muß hier bereits vorgebildet sein. Bei der Spaltung verbleibt die positive Ladung am Liganden, da das Ionisierungspotential des Tropylium-Radikals (6.24 eV⁷⁾ niedriger liegt als das des Cr-Atoms (6.76 eV⁷⁾. Im Gegensatz dazu verbleibt beim Zerfall der aus den Benzylkomplexen gebildeten Fragmente $CrC_7H_7^+$ die positive Ladung am Metallatom, ein Beweis dafür, daß in diesen Fällen die Benzylstruktur der Liganden erhalten bleibt (Ionisierungspotential des Benzyl-Radikals = 7.76 eV⁷⁾.

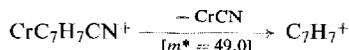


⁷⁾ Entnommen der Zusammenstellung in *R. W. Kiser, Introduction to Mass Spectrometry and its Applications*, S. 302 ff., Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs N. J. 1965.

Die Benzyl-Tropylium-Analogie besteht also nur beim Zerfall der freien Liganden, in π -gebundener Form ist keine gegenseitige Umlagerung von Benzyl- und Tropyliumstruktur möglich.

b) S = CN

Die weitaus intensivste Spitze im Massenspektrum von *endo*-7-Cyan-cycloheptatrien-Cr(CO)₃ stellt das Ion C₇H₇⁺ dar (Tab. 2), das im wesentlichen aus dem CO-freien Fragment durch Abspaltung eines neutralen CrCN-Teilchens entsteht.



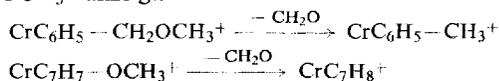
Die Wanderung elektronegativer Atome oder Gruppen an das elektropositive Zentralmetallatom ist ein bei der Fragmentierung metallorganischer Komplexe häufig anzutreffender Vorgang^{1,8,9)}, der in unserem Fall durch die Stabilität des entstehenden Tropylium-Ions besonders begünstigt wird. Die Benzylverbindung zeigt diesen Übergang wegen der geringeren Resonanzenergie des Benzyl-Kations nicht. In beiden Spektren treten jedoch auch die Ionen CrCN⁺ und CrCNH⁺ in geringer Intensität auf.

Tab. 2. Massenspektren der Komplexe mit S = CN; A = (CO)₃CrC₆H₅-CH₂-CN (3, S = CN); B = (CO)₃CrC₇H₇-CN-(7) (*endo*) (1, S = CN)

<i>m/e</i>	Ion	relative Intensität	
		A	B
52	Cr ⁺	100	100
53	CrH ⁺	0.3	—
77	CrC ₂ H ⁺	1.8	3.3
78	CrCN ⁺	1.4	2.5
79	CrCNH ⁺	0.5	1.3
80	CrCO ⁺	2.7	5.1
91	C ₇ H ₇ ⁺	8.5	237
117	CrC ₅ H ₅ ⁺	—	1.7
129	CrC ₆ H ₅ ⁺	0.1	0.3
142	CrC ₇ H ₆ ⁺	—	0.7
143	CrC ₇ H ₇ ⁺	0.8	1.9
169	CrC ₇ H ₇ CN ⁺	55	44
197	(CO)CrC ₇ H ₇ CN ⁺	2.2	9.0
225	(CO) ₂ CrC ₇ H ₇ CN ⁺	—	6.8
253	(CO) ₃ CrC ₇ H ₇ CN ⁺	19	23

c) S = OCH₃

In den Spektren aller drei Methoxyverbindungen (Tab. 3, Abbild. 2) tritt eine metastabile Bande bei $m^* = 119.2$ auf, die die Eliminierung von Formaldehyd aus dem Ion CrC₇H₇OCH₃⁺ anzeigt.



Den analogen Prozeß beobachtet man auch bei den freien Liganden¹⁰⁾.

⁸⁾ J. Müller und J. A. Connor, Chem. Ber. **102**, 1148 (1969).

⁹⁾ J. Müller und K. Fenderl, J. organomet. Chem. **19**, 123 (1969).

¹⁰⁾ F. Meyer und A. G. Harrison, Canad. J. Chem. **42**, 2008 (1964).

Tab. 3. Massenspektren der Komplexe mit $S = \text{OCH}_3$

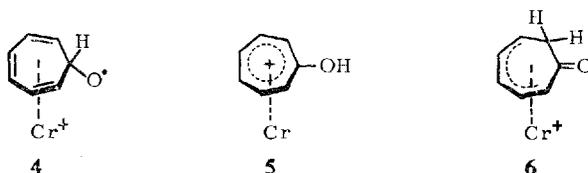
A = $(\text{CO})_3\text{CrC}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-OCH}_3$ (**3**, $S = \text{OCH}_3$); B = $(\text{CO})_3\text{CrC}_7\text{H}_7\text{-OCH}_3$ (*endo*) (**1**, $S = \text{OCH}_3$); C = $(\text{CO})_3\text{CrC}_7\text{H}_7\text{-OCH}_3$ (*exo*) (**2**, $S = \text{OCH}_3$)

m/e	Ion	relative Intensität		
		A	B	C
52	Cr^+	100	100	100
53	CrH^+	1.8	2.1	1.4
80	CrCO^+	1.7	2.6	3.9
82	CrOCH_2^+	6.5	5.0	2.0
83	CrOCH_3^+	2.2	2.8	1.3
91	C_7H_7^+	2.6	37	72
117	CrC_5H_5^+	—	0.9	1.1
118	CrC_5H_6^+	—	3.3	2.6
129	CrC_6H_5^+	0.7	2.0	2.0
130	CrC_6H_6^+	—	0.8	0.8
131	CrC_6H_7^+	—	0.4	0.4
143	CrC_7H_7^+	5.1	2.4	16
144	CrC_7H_8^+	37	38	31
159	$\text{CrC}_7\text{H}_7\text{O}^+$	—	49	39
171	$(\text{CO})\text{CrC}_7\text{H}_7^+$	2.5	0.4	4.1
174	$\text{CrC}_7\text{H}_7\text{OCH}_3^+$	22	23	15
199	$(\text{CO})_2\text{CrC}_7\text{H}_7^+$	1.5	0.1	4.1
202	$(\text{CO})\text{CrC}_7\text{H}_7\text{OCH}_3^+$	3.8	6.7	7.1
227	$(\text{CO})_3\text{CrC}_7\text{H}_7^+$	4.6	<0.1	4.5
230	$(\text{CO})_2\text{CrC}_7\text{H}_7\text{OCH}_3^+$	0.1	3.0	3.2
258	$(\text{CO})_3\text{CrC}_7\text{H}_7\text{OCH}_3^+$	19	21	23

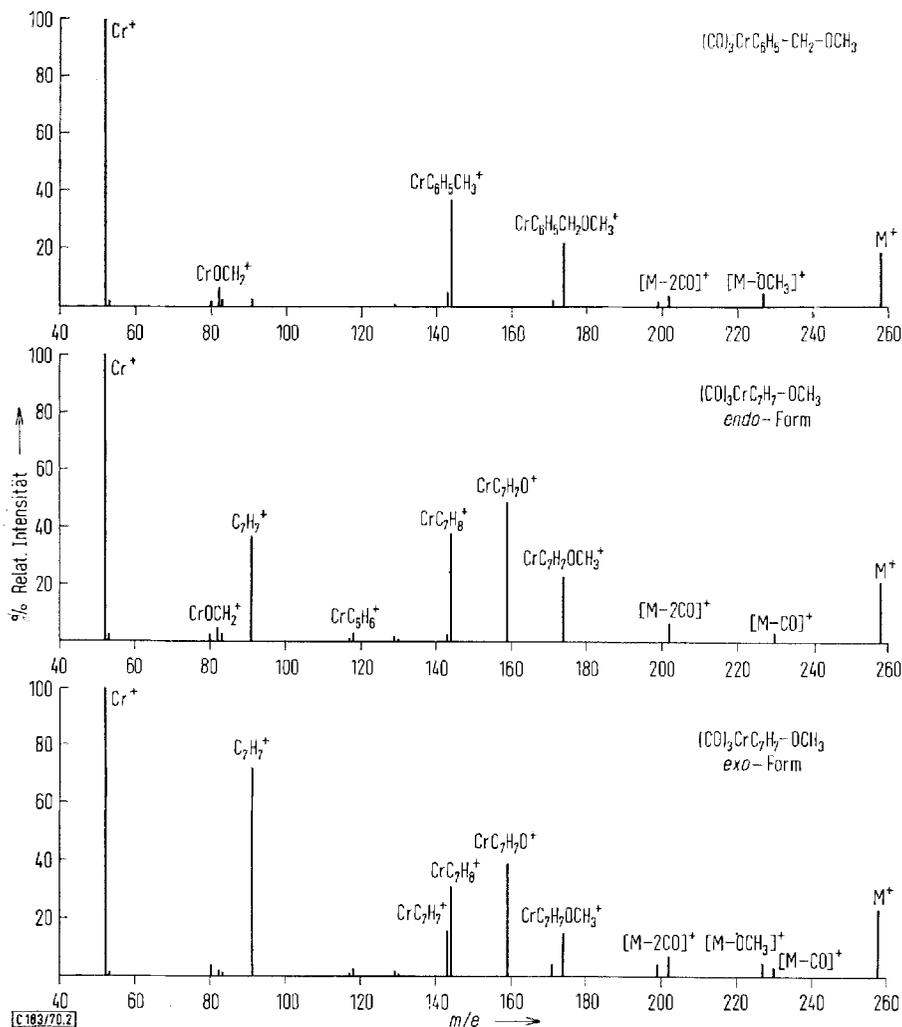
In Konkurrenz dazu findet im Falle der Cycloheptatrienkomplexe die Abspaltung eines Methyl-Radikals statt:



Das entstehende Ion könnte prinzipiell in den drei Konstitutionen **4**–**6** vorliegen:

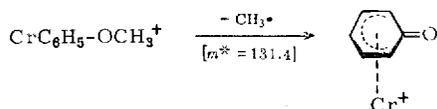


Die Form **4** scheidet aus, da das Radikal nicht stabilisiert ist; würde sie zutreffen, so sollte auch beim Benzylkomplex die $\text{CH}_3\cdot$ -Eliminierung auftreten. **5** ist zwar resonanzstabilisiert, man würde für ein Fragment dieser Struktur jedoch erwarten, daß es leicht unter Abspaltung eines Cr-Atoms das Hydroxytropylium-Ion bilden könnte,



Abbild. 2. Massenspektren der Komplexe mit $S = \text{OCH}_3$

was nicht beobachtet wird. Die Struktur **6** dagegen erscheint plausibel; es liegt ein π -gebundenes Homocyclohexadienylsystem vor, dem eine hohe Resonanzstabilisierung zukommt. Die Tendenz zur Bildung von Cyclohexadienylmetall-Strukturen ist bei der Fragmentierung metallorganischer π -Komplexe stark ausgeprägt. So ist auch die Methylabspaltung beim Zerfall von Anisol- $\text{Cr}(\text{CO})_3$ ¹⁾ zu deuten:



Gemäß der hohen Stabilität des Ions $\text{CrC}_7\text{H}_7\text{O}^+$ ist sein Weiterzerfall von untergeordneter Bedeutung; die Eliminierung von CO führt zum Cyclohexadienyl- Cr^+ -Ion, das durch Abspaltung von $\text{H}\cdot$ oder H_2 die Fragmente CrC_6H_6^+ bzw. CrC_6H_5^+ bilden kann.

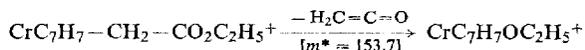
Ausgehend von den Molekül-Ionen tritt in Konkurrenz zur primären CO-Abspaltung auch die Eliminierung eines $\text{CH}_3\text{O}\cdot$ -Radikals. Durch nachfolgenden Verlust der drei CO-Liganden entstehen wieder die Ionen Benzyl- Cr^+ bzw. Tropylium- Cr^+ , die, wie erwähnt, unterschiedliche Fragmentierungscharakteristik zeigen. Diese Zerfallsreihe findet sich allerdings nicht beim Komplex der Struktur 1 (vgl. Abschnitt 2f).

d) S = $\text{CH}_2\text{--CO}_2\text{R}$

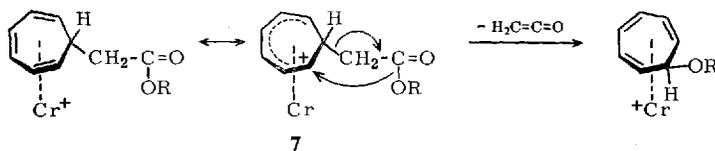
Die Massenspektren der Äthylesterkomplexe sind in Tab. 4 aufgeführt. Die Unterschiede zwischen der Benzyl- und den Cycloheptatrienylverbindungen sind hier besonders groß, was in deutlichem Gegensatz zur Fragmentierung der freien Liganden steht. Der Zerfall von Hydrozimtsäure-äthylester- $\text{Cr}(\text{CO})_3$ entspricht weitgehend dem des Zimtsäureester-Komplexes¹¹⁾ und sei hier nicht mehr gesondert diskutiert.

Die Spektren der Cycloheptatrienylverbindungen sind recht kompliziert. Um Klarheit über die zahlreichen Abbauprozesse zu erhalten, wurde eine Reihe metastabiler Übergänge unter defokussierenden Bedingungen untersucht¹¹⁾; ferner wurden die Spektren der Methylesterverbindungen, deren Zerfall analog verläuft, zu Vergleichszwecken herangezogen. Es sei nur auf einige charakteristische Fragmentierungen eingegangen.

Interessant ist die ungewöhnliche Keten-Eliminierung:



Ist S = $\text{CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$, so beobachtet man entsprechend die Eliminierung von Äthoxycarbonylketen. Eine Wanderung der Alkoxygruppe an das Cr-Atom kommt als Mechanismus nicht in Betracht, denn in diesem Falle müßten im Hinblick auf die Keten-Abspaltung große Unterschiede zwischen *exo*- und *endo*-Komplex auftreten; das hierbei entstehende Ion $\text{C}_7\text{H}_7\text{CrOC}_2\text{H}_5^+$ sollte zudem unter Verlust eines neutralen CrOC_2H_5 -Teilchens das Tropylium-Ion bilden, wofür jeglicher Hinweis fehlt. Vielmehr beweist die Zerfallscharakteristik des entstehenden Fragmentes (Abspaltung von $\text{C}_2\text{H}_5\cdot$ bzw. Acetaldehyd) die Struktur eines Äthoxycycloheptatrien- Cr^+ -Ions. Als auslösendes Moment für diese Umlagerung ist die Positivierung des Siebenringes unter der Wirkung des Zentralatoms anzusehen, der man etwa durch die Resonanzform 7 Rechnung tragen kann.



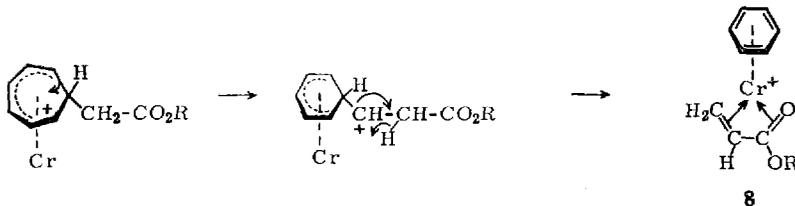
¹¹⁾ Untersuchungen von A. Prox, Techn. Hochschule München (A. E. I.-Massenspektrometer MS 9).

Tab. 4. Massenspektren der Komplexe mit $S = \text{CH}_2 - \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$

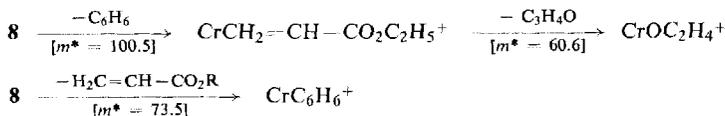
A = $(\text{CO})_3\text{CrC}_6\text{H}_5 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ (3, $S = \text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$),
 B = $(\text{CO})_3\text{CrC}_7\text{H}_7 - \text{CH}_2 - \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ (*endo*) (1, $S = \text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$),
 C = $(\text{CO})_3\text{CrC}_7\text{H}_7 - \text{CH}_2 - \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ (*exo*) (2, $S = \text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$)

<i>m/e</i>	Ion	relative Intensität		
		A	B	C
52	Cr^+	100	100	100
53	CrH^+	1.8	3.1	2.6
69	CrOH^+	2.5	4.0	2.7
80	CrCO^+	2.5	2.6	2.3
91	C_7H_7^+	3.8	20	30
96	$\text{CrOC}_2\text{H}_4^+$	14	15	14
117	CrC_5H_5^+	0.3	2.5	3.9
118	CrC_5H_6^+	0.1	1.8	1.4
129	CrC_6H_5^+	29	8.6	6.4
130	CrC_6H_6^+	1.7	3.8	3.1
131	CrC_6H_7^+	—	4.8	5.0
143	CrC_7H_7^+	1.2	3.6	10.3
144	CrC_7H_8^+	3.9	60	59
152	$\text{CrCH}_2 = \text{CH} - \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5^+$	—	18	19
156	CrC_8H_8^+	11	1.7	2.3
157	CrC_8H_9^+	23	5.2	3.6
158	$\text{CrC}_8\text{H}_{10}^+$	38	1.0	1.9
159	$\text{CrC}_7\text{H}_7\text{O}^+$	—	13	13
171	$(\text{CO})\text{CrC}_7\text{H}_7^+$	—	0.6	3.9
174	$\text{CrC}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}^+$	0.5	—	—
185	$\text{CrC}_8\text{H}_9\text{CO}^+$	3.8	2.0	0.6
186	$\text{CrC}_8\text{H}_9\text{CHO}^+$	5.0	1.0	0.5
188	$\text{CrC}_7\text{H}_7\text{OC}_2\text{H}_5^+$	—	67	66
199	$(\text{CO})_2\text{CrC}_7\text{H}_7^+$	—	0.1	3.1
201	$\text{CrC}_8\text{H}_9\text{CO}_2^+$	3.8	0.9	1.3
202	$\text{CrC}_8\text{H}_9\text{CO}_2\text{H}^+$	1.0	0.4	0.8
213	$(\text{CO})\text{CrC}_8\text{H}_9\text{CO}^+$	3.4	3.7	—
227	$(\text{CO})_3\text{CrC}_7\text{H}_7^+$	—	<0.1	8.6
230	$\text{CrC}_8\text{H}_9\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5^+$	101	55	46
241	$(\text{CO})_2\text{CrC}_8\text{H}_9\text{CO}^+$	3.7	1.6	—
258	$(\text{CO})\text{CrC}_8\text{H}_9\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5^+$	3.3	8.9	6.4
269	$(\text{CO})_3\text{CrC}_8\text{H}_9\text{CO}^+$	3.0	2.6	—
286	$(\text{CO})_2\text{CrC}_8\text{H}_9\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5^+$	4.9	0.3	3.7
314	$(\text{CO})_3\text{CrC}_8\text{H}_9\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5^+$	15	15	25

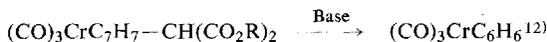
Über diese Resonanzform läßt sich auch ein weiterer Fragmentierungsweg deuten, der eine Ringverengung einschließt und den wir versuchsweise folgendermaßen formulieren:



Das umgelagerte Ion **8** kann nun unter wahlweisem Verlust der beiden π -gebundenen Liganden zerfallen:

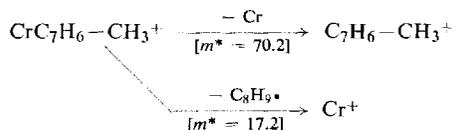


Für die Ringverengung gibt es Parallelen im chemischen Verhalten von Cycloheptatrien-Cr(CO)₃-Komplexen, z. B.



Der Mechanismus derartiger Reaktionen ist allerdings nicht eindeutig geklärt. Auf ein anderes Beispiel für eine Ringverengung haben wir bereits bei der Diskussion des Massenspektrums von π -Cyclopentadienyl- π -cycloheptatrienyl-vanadin(0), C₅H₅V-C₇H₇, hingewiesen¹³⁾.

Von untergeordneter Bedeutung ist schließlich ein Zerfallsweg, der durch Verlust eines Äthoxy-Radikals vom Molekül-Ion eingeleitet wird und über die Abspaltung von insgesamt vier CO-Molekülen zum Ion CrC₈H₉⁺ führt. Der Zerfall dieses Fragmentes ist insofern von Interesse, als die Ladung sowohl am Cr-Atom als auch am C₈H₉-Rest verbleiben kann. Dies läßt den Schluß zu, daß der Ligand die Struktur des Methyltropylium-Ions hat.



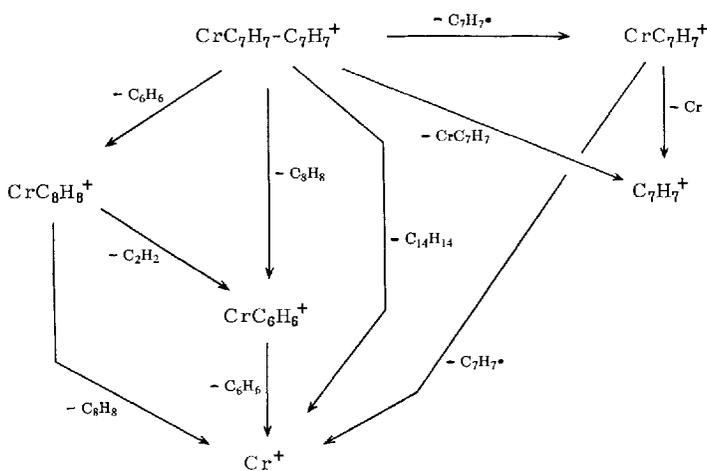
Das aus dem isomeren Benzylkomplex gebildete Ion CrC₈H₉⁺ zeigt gemäß seiner abweichenden Struktur eine andere Zerfallscharakteristik.

e) S = C₇H₇

Der massenspektroskopische Abbau von Bi-[cycloheptatrien-(2.4.6)-yl]-chromtriacarbonyl verläuft gemäß nachstehendem Schema (vgl. Tab. 5). Für alle angegebenen Zerfallsprozesse wurden die zugehörigen metastabilen Übergänge aufgefunden. Die Ring-Disproportionierung, die zu den Fragmenten CrC₆H₆⁺ und CrC₈H₈⁺ führt, dürfte über ein umgelagertes Ion verlaufen, welches Benzol und Cyclooctatetraen als π -gebundene Liganden enthält. Der Mechanismus der Ringverengung kann ähnlich wie in Abschnitt 2d) formuliert werden.

¹²⁾ J. D. Munro und P. L. Pauson, J. chem. Soc. [London] 1961, 3479.

¹³⁾ J. Müller und P. Göser, J. organomet. Chem. 12, 163 (1968).

Tab. 5. Massenspektren der Komplexe mit $S = C_7H_7$ A = $(CO)_3CrC_7H_7-C_7H_7$ (*endo*) (1, $S = C_7H_7$),B = $(CO)_3CrC_7H_7-C_7H_7$ (*exo*) (2, $S = C_7H_7$)

m/e	Ion	relative Intensität	
		A	B
52	Cr^+	100	100
53	CrH^+	0.7	0.6
80	$CrCO^+$	1.6	1.6
91	$C_7H_7^+$	71	112
117	$CrC_5H_5^+$	3.3	2.9
130	$CrC_6H_6^+$	13.5	8.9
143	$CrC_7H_7^+$	39	79
156	$CrC_8H_8^+$	6.1	8.5
171	$(CO)CrC_7H_7^+$	0.4	35
199	$(CO)_2CrC_7H_7^+$	0.3	28
227	$(CO)_3CrC_7H_7^+$	0.3	40
234	$CrC_{14}H_{14}^+$	114	37
262	$(CO)CrC_{14}H_{14}^+$	4.3	1.5
290	$(CO)_2CrC_{14}H_{14}^+$	0.6	0.1
318	$(CO)_3CrC_{14}H_{14}^+$	18	4.0

f) Massenspektrometrische Unterscheidung zwischen *exo*- und *endo*-Form

Für die bisher diskutierten Zerfallsprozesse der ringsubstituierten Cycloheptatrien-chromtricarbonyl spielt es keine wesentliche Rolle, ob der Substituent S in *exo*- oder *endo*-Position zum Metall steht. Die *exo*-Verbindungen der Struktur 2 zeigen aber darüber hinaus noch einen charakteristischen Abbau, der eine leichte und eindeutige Unterscheidung beider Isomeren zuläßt und in der Abspaltung des Substituenten vom Molekül-Ion besteht:



Das Ion $(\text{CO})_3\text{CrC}_7\text{H}_7^+$ ist als Schlüsselbruchstück der Komplexe **2** anzusehen, da es bei den Verbindungen **1** praktisch nicht erscheint (vgl. Abbild. 2). Besonders deutlich sind die Unterschiede in den Spektren der Isomeren mit $\text{S} = \text{C}_7\text{H}_7$ (Tab. 5). Ein *exo*-H-Atom wird primär nicht eliminiert.

Die außerordentlich leicht erfolgende Abspaltung des *exo*-Substituenten kann durch einen Rückbindungsmechanismus erklärt werden, d. h. durch die Übertragung von Elektronendichte aus einem besetzten d-Orbital des Zentralatoms in das unbesetzte, antibindende σ^* -Orbital der *exo*-C—S-Bindung am Methylen-Kohlenstoffatom. Die Rückbindung ist umso stärker und wirkt auf die C—S-Bindung umso lockernder, je niedriger das σ^* -Orbital energetisch liegt.

Ein Beweis für die Richtigkeit dieser Vorstellung wird durch die von uns massenspektrometrisch gemessenen Ionisierungspotentiale (IP) der Komplexe erbracht. Setzt man voraus, daß das bei der Ionisation entfernte Elektron einem nichtbindenden d-Elektron des Zentralmetalls entspricht, so sollte durch den verstärkten Elektronenabzug vom Cr-Atom im *exo*-Fall ein gegenüber der *endo*-Verbindung etwas erhöhtes IP resultieren. Die Werte in Tab. 6 stehen mit dieser Vorstellung im Einklang.

Tab. 6. Ionisierungspotentiale von $(\text{CO})_3\text{CrC}_7\text{H}_7$ -S-Komplexen

Verbindung		IP [eV]
$(\text{CO})_3\text{CrC}_6\text{H}_5-\text{CH}_3$		7.19
$(\text{CO})_3\text{CrC}_7\text{H}_8$		7.10
$(\text{CO})_3\text{CrC}_7\text{H}_7-\text{OCH}_3$	<i>endo</i> -Form	7.03
$(\text{CO})_3\text{CrC}_7\text{H}_7-\text{OCH}_3$	<i>exo</i> -Form	7.16
$(\text{CO})_3\text{CrC}_7\text{H}_7-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$	<i>endo</i> -Form	7.12
$(\text{CO})_3\text{CrC}_7\text{H}_7-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$	<i>exo</i> -Form	7.21

Standard: $(\text{CO})_3\text{CrC}_6\text{H}_6$ (IP = 7.30 eV¹⁴).

Eine Reihe von Befunden deutet darauf hin, daß neben der Wirkung durch Elektronenstoß bereits thermische Anregung der Moleküle bei der Abspaltung des *exo*-Substituenten eine Rolle spielt.

Gegenwärtig wird geprüft, ob unser Unterscheidungsprinzip zwischen *exo*- und *endo*-ringsubstituierten π -Komplexen von allgemeiner Gültigkeit ist. Über die bevorzugte Abspaltung einer *exo*-ständigen Methylgruppe wurde kürzlich von anderer Seite berichtet¹⁵.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, Bad Godesberg, für die Förderung dieser Arbeit.

¹⁴ J. Müller, J. organomet. Chem. **18**, 321 (1969).

¹⁵ K. Moseley und P. M. Maitlis, Chem. Commun. **1969**, 616.

Beschreibung der Versuche

Die Messungen wurden mit einem Atlas-CH4-Massenspektrometer unter Benutzung eines heizbaren Direkteinlaßsystems durchgeführt. Die Aufnahme der Massenspektren erfolgte bei einer Elektronenenergie von 50 eV mit der Ionenquelle TO4 mit Gaseinsatz; hierbei fand ein Faraday-Auffänger Verwendung. Die in den Tabellen angegebenen Ionenintensitäten wurden im Hinblick auf Isotopenbeiträge korrigiert; das gleiche gilt für die Spektren in Abbild. 2.

Zur Messung der Ionisierungspotentiale diente die Ionenquelle AN4 in Kombination mit einem SEV. Die Ionenausbeutekurven wurden nach der Methode der extrapolierten Differenzen von Warren¹⁶⁾ ausgewertet.

Die Komplexe der Strukturen **1** und **3** wurden durch Umsetzung der entsprechenden freien Liganden mit *Tris(acetonitril)-chromtricarbonyl* in Di-n-butyläther bei 40° unter Wasserstrahlvak. (zur Entfernung von freigesetztem CH₃CN aus dem Gleichgewicht) hergestellt. Im Falle der Verbindungen **1** erwies sich dieses Verfahren gegenüber dem in der Literatur⁴⁾ beschriebenen als schonender; so war auch das bislang unbekannte Methoxyderivat mit 75% Ausb. erhältlich, Schmp. 77°.

CrC₁₁H₁₀O₄ (258.2) Ber. Cr 20.14 C 51.17 H 3.90

Gef. Cr 20.40 C 50.91 H 3.90 Mol.-Gew. 258 (massenspektrometr.)

Die Umsetzung mit *Bi-[cycloheptatrien-(2,4,6)-yl]* ergab ein 1:1-Gemisch von **1** und **2** (S = C₇H₇), das an neutralem Al₂O₃ („Woelm“, 3% H₂O) mit Hexan/Benzol (1:1) aufgetrennt wurde (die Komplexe sind identisch mit den von Pauson¹⁷⁾ als A- und B-Isomeres bezeichneten). Beim Versuch zur Darstellung von *Benzylcyanid-Cr(CO)₃* (Schmp. 80°) mußte die Reaktionstemperatur auf 140° erhöht und unter Normaldruck gearbeitet werden (Ausb. 25%), da bei niedrigerer Temperatur nicht der gewünschte π-Komplex entstand, sondern unter komplexer Bindung der Nitrilgruppe lediglich C₆H₅CNCr(CO)₅ gebildet wurde.

CrC₁₁H₇NO₃ (253.2) Ber. Cr 20.54 C 52.18 H 2.79

Gef. Cr 20.23 C 52.29 H 3.02 Mol.-Gew. 253 (massenspektrometr.)

Die Synthese der Komplexe **2** erfolgte über das Kation [C₇H₇Cr(CO)₃]⁺ nach Literaturangaben³⁾.

¹⁶⁾ J. W. Warren, Nature [London] **165**, 810 (1950).

¹⁷⁾ J. D. Munro und P. L. Pauson, J. chem. Soc. [London] **1961**, 3484.