

Tabelle III. *Metastabile Übergänge*

R: Phenyl	R: Cyclohexyl
$m^* 103,9:105^+ \rightarrow 104^+ + 1$	$m^* 60,6:111^+ \rightarrow 82^+ + 29$
$57,1:104^+ \rightarrow 77^+ + 27$	$36,5:83^+ \rightarrow 55^+ + 28$
$33,7: 77^+ \rightarrow 51^+ + 26$	$24,7:68^+ \rightarrow 41^+ + 27$

Diese Arbeit wurde im Rahmen des Projekts A 92 vom SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTLICHEN FORSCHUNG unterstützt.

## SUMMARY

Mass spectra of some hexahydrotriazines have been investigated and mechanistic interpretations of the production of the principal ions formed und erelectron impact are given, using high resolution. A new technique for sample introduction is described, suitable for introducing low boiling liquids sensitive to decomposition into the ion source via a direct inlet system.

Anorganisch-chemisches Institut  
der Universität, Zürich

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] W. KULLICK, Diss. Freiburg 1962.
- [2] H. BUDZIKIEWICZ, C. DJERASSI & D. H. WILLIAMS, «Interpretation of Mass Spectra of Organic Compounds», Holden-Day, Inc., San Francisco 1964.
- [3] A. M. DUFFIELD, H. BUDZIKIEWICZ, D. H. WILLIAMS & C. DJERASSI, J. Amer. chem. Soc. **87**, 811 (1965).
- [4] A. WEISSBERGER, E. S. PROSKAUER & J. A. RIDDIK, «Organic Solvents», 1955.
- [5] S. SMOLIN & A. RAPOPORT, «s-Triazines and Derivatives», 1959.
- [6] J. G. MILLER & E. C. WAGNER, J. Amer. chem. Soc. **54**, 3698 (1932).
- [7] M. S. SCHNITZER, Master Thesis, Oklahoma A. and M. C.
- [8] P. N. RYLANDER, S. MEYERSON, E. L. ELIEL & J. D. MCCOLLUM, J. Amer. chem. Soc. **85**, 2723, (1963).
- [9] K. BIEMANN, «Mass Spectrometry, Organic Chemical Applications», McGraw-Hill 1962.
- [10] F. W. Mc LAFFERTY, «Mass Spectrometry of Organic Ions», Academic Press, N. Y. and London 1963.

## 166. Massenspektrometrische Untersuchungen an einigen Übergangsmetallcarbonyl-cyclopentadieniden

von Ernst Schumacher und Richard Taubenest

(10. IV. 66)

A. – In Fortsetzung unserer Arbeiten [1] über Bis-cyclopentadienide einiger Übergangsmetalle untersuchten wir die gemischten Cyclopentadienyl (=Cp)-Metallcarbonyl-Komplexe von Fe, Ni und Mo sowie die entsprechenden Bromide der Fe- und der Mo-Verbindung auf ihr Fragmentierungsverhalten unter Elektronenbeschuss.

Die Erscheinungspotentiale der dabei auftretenden Ionenspezies, die von besonderem Interesse gewesen wären, sind mit einem Direkteinlass-System und Photo-

Tabelle I. *Massenspektren der dimeren Metallcarbonyl-cyclopentadienide*  
 Ionisationspotential: 20 Volt; mittlerer Druck in der Ionenquelle:  $1,8 \cdot 10^{-5}$  Torr

Ion	$[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$	$[\text{C}_5\text{H}_5\text{NiCO}]_2$	$[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_4]_2$
$\text{Cp}_2\text{Me}_2(\text{CO})_6^+$			1,5
$(\text{CO})_5^+$			1,4
$(\text{CO})_4^+$	29,0		22,8
$(\text{CO})_3^+$	15,5		11,6
$(\text{CO})_2^+$	26,4	9,0	13,5
$\text{CO}^+$	21,6	4,6	0,8
$\text{Cp}_2\text{Me}_2^+$	67,9	80,2	100,0
$(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Me}_2^+$	<1	26,5	4,6
$\text{Cp}_2\text{Me}^+$	100,0	100,0	0,1
$(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Me}^+$	<1	28,8	—
$\text{CpMe}(\text{CO})_4^+$	0,7	—	—
$\text{CpMe}(\text{CO})_3^+$	1,9	—	3,4
$\text{CpMe}(\text{CO})_2^+$	21,0	—	8,0
$\text{CpMeCO}^+$	31,9	1,8	4,1
$\text{CpMe}^+$	39,8	46,0	4,7
$\text{C}_3\text{H}_3\text{Me}^+$	9,8	8,8	0,1
$\text{Me}^+$	29,6	6,7	0,03

Die Spektren sind jeweils für 100 Einheiten für den Basis-Pik normiert und auf die Isotopen  $^{56}\text{Fe}$ ,  $^{58}\text{Ni}$  und  $^{98}\text{Mo}$  bezogen. Interferierende Anteile anderer Isotopen und KW-Partikel sind subtrahiert.

Tabelle II. *Massenspektrum von  $(\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni})_3(\text{CO})_2$*   
 Ionisationspotential: 20 Volt; mittlerer Ionenquellendruck:  $1,5 \cdot 10^{-5}$  Torr

Ion	$I_{rel}$	Ion	$I_{rel}$
$\text{Cp}_3\text{Ni}_3(\text{CO})_2^+$	2,9	$\text{Cp}_2\text{Ni}_2^+$	12,3
$\text{Cp}_3\text{Ni}_3\text{CO}^+$	4,5	$\text{Cp}_2\text{Ni}^+$	100,0
$\text{Cp}_3\text{Ni}_3^+$	18,6	$\text{CpNi}^+$	96,8
$\text{Cp}(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Ni}_3^+$	16,4	$\text{C}_3\text{H}_3\text{Ni}^+$	42,6
$\text{Cp}_2\text{Ni}_3^+$	14,2	$\text{Ni}^+$	91,8

Tabelle III. *Assoziate und Assoziatfragmente der binuclearen Metallcarbonyl-cyclopentadienide und des trinuclearen Komplexes  $(\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni})_3(\text{CO})_2$*

$[\text{Cp}^{56}\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$	$I_{rel}$	$[\text{Cp}^{58}\text{NiCO}]_2$	$I_{rel}$	$[\text{Cp}^{98}\text{Mo}(\text{CO})_3]_2$	$I_{rel}$
$\text{Cp}_4\text{Fe}_4(\text{CO})_4^+$	>0	$\text{Cp}_4\text{Ni}_4(\text{CO})_2^+$	0,16	$\text{Cp}_3\text{Mo}_3(\text{CO})_6^+$	>0
$\text{Cp}_3\text{Fe}_3(\text{CO})_4^+$	0,10	$\text{Cp}_4\text{Ni}_4^+$	0,65	$\text{Cp}_3\text{Mo}_3(\text{CO})_5^+$	>0
$\text{Cp}_3\text{Fe}_2(\text{CO})_4^+$	1,51	$\text{Cp}_3\text{Ni}_3(\text{CO})_2^+$	0,24	$\text{Cp}_3\text{Mo}_2(\text{CO})_4^+$	0,81
$\text{Cp}_2\text{Fe}_2\text{CH}_2(\text{CO})_4^+$	1,45	$\text{Cp}_3\text{Ni}_2(\text{CO})_2^+$	1,24	$\text{Cp}_2\text{Mo}_2\text{CH}_2(\text{CO})_4^+$	0,59
$(\text{CO})_3^+$	0,66	$\text{Cp}_3^{58}\text{Ni}_3(\text{CO})_2 / I_{rel}$		$(\text{CO})_3^+$	0,29
$(\text{CO})_2^+$	0,78			$(\text{CO})_2^+$	0,61
$(\text{CO})^+$	1,61	$\text{Cp}_4\text{Ni}_3(\text{CO})_2^+$	0,03	$(\text{CO})^+$	0,02
$\text{Cp}_2\text{Fe}_2\text{CH}_2^+$	3,5			$\text{Cp}_2\text{Mo}_2\text{CH}_2^+$	4,6
$\text{Cp}_2\text{FeCH}_2^+$	1,05				

Tabelle IV. *Metastabile Übergänge*

$[C_5H_5Fe(CO)_2]_2$	$m^* = 26$ : $C_5H_5Fe^+ \rightarrow Fe^+ + C_5H_5$
	33,1: $C_3H_3Fe^+ \rightarrow Fe^+ + C_3H_3$
	74,8: $C_5H_5Fe^+ \rightarrow C_3H_3Fe^+ + C_2H_2$
	78,8: $(C_5H_5)_2Fe^+ \rightarrow C_5H_5Fe^+ + C_5H_5$
	143,5: $(C_5H_5)_2Fe_2^+ \rightarrow (C_5H_5)_2Fe^+ + Fe$
	217,0: $(C_5H_5)_2Fe_2CO^+ \rightarrow (C_5H_5)_2Fe_2^+ + CO$
$[C_5H_5Ni(CO)]_2$	$m^* = 35,1$ : $C_3H_3Ni^+ \rightarrow Ni^+ + C_3H_3$
	76,5: $C_5H_5Ni^+ \rightarrow C_3H_3Ni^+ + C_2H_2^+$
	80,6: $(C_5H_5)_2Ni^+ \rightarrow C_5H_5Ni^+ + C_5H_5$
	144 : $(C_5H_5Ni)_2^+ \rightarrow (C_5H_5)_2Ni^+ + Ni$
	184 : $(C_5H_5)_2Ni^+ \rightarrow (C_5H_5)_2Ni^+ + 2H$
$(C_5H_5Ni)_3(CO)_2$	$m^* = 35,1$ : $C_3H_3Ni^+ \rightarrow Ni^+ + C_3H_3$
	76,5: $C_5H_5Ni^+ \rightarrow C_3H_3Ni^+ + C_2H_2$
	80,6: $(C_5H_5)_2Ni^+ \rightarrow C_5H_5Ni^+ + C_5H_5$

In den Spektren der Mo-Verbindungen konnten wegen der grösseren Anzahl von Isotopen mit nicht stark verschiedenen Häufigkeiten keine metastabilen Maxima beobachtet werden.

Tabelle V. *Massenspektren der Cyclopentadienyl-metallcarbonylbromide von Fe und Mo*  
(Ionis.-Pot.: 20 Volt)

$p_{Quelle}: 2 \cdot 10^{-5}$ Torr		$p_{Quelle}: 1,6 \cdot 10^{-5}$ Torr	
$C_5H_5^{56}Fe(CO)_2^{79}Br/I_{rel}$		$C_5H_5^{98}Mo(CO)_3^{79}Br/I_{rel}$	
		$CpMo(CO)_3Br^+$	29,2
$CpFe(CO)_2Br^+$	47,0	$CpMo(CO)_2Br^+$	34,4
$CpFe(CO)Br^+$	41,5	$CpMo(CO)Br^+$	34,7
$CpFeBr^+$	100,0	$CpMoBr^+$	100,0
$Cp_2Fe^+$	4,6*	$CpMo(CO)_3^+$	3,4
$CpFe(CO)_2^+$	18,4	$CpMo(CO)_2^+$	19,2
$CpFeCO^+$	4,5	$CpMoCO^+$	40,7
$CpFe^+$	92,1	$CpMo^+$	86,5
$C_3H_3FeBr^+$	6,3	$C_3H_3MoBr^+$	76,8
$C_3H_3Fe^+$	5,9	$C_3H_3Mo^+$	43,4
$FeBr^+$	45,7	$MoBr^+$	21,4
$Fe^+$	8,9	$Mo^+$	31,0
$C_2HFe^+$	4,9		

\*) Verunreinigung.

plattendetektor, wie Versuche gezeigt haben, nur mit unzureichender Genauigkeit zu messen. Einerseits erlaubt das Direkteinlass-System nicht die notwendige Konstanthaltung des Probedruckes, zum anderen ist die densitometrische Auswertung der Linienschwärzung gerade im Bereich geringer Intensitäten mit grösseren Fehlern behaftet. Ausserdem liegen keine Informationen über den Reziprozitätsfehler der Photoemulsion und die Abhängigkeit der Empfindlichkeit von Ionenart und Ionenmasse vor. So erlauben die angegebenen Ionisationsausbeutekurven lediglich eine rohe Abschätzung der Erscheinungspotentiale und in gewissem Umfang die Identifikation der Assoziationsreaktionen bi- und trinuclearer Teilchen.

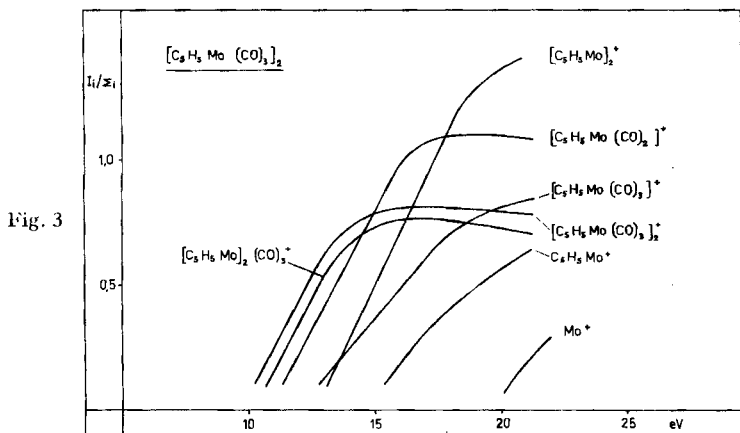
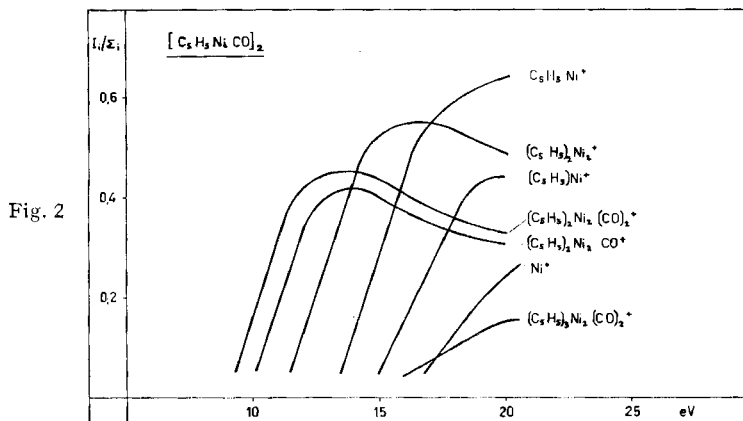
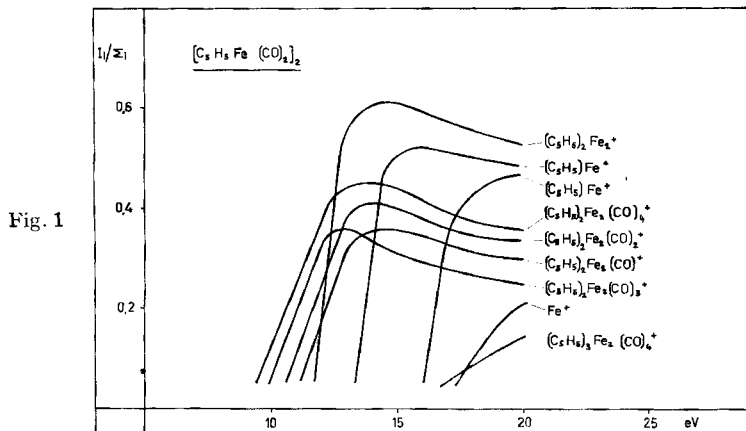


Fig. 1-3. Ionisationsausbeutekurven der dimeren Metallcarbonyl-cyclopentadienide von Fe, Ni und Mo

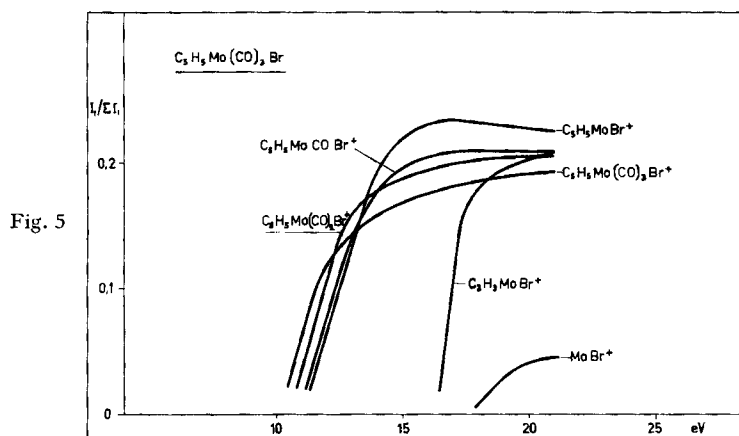
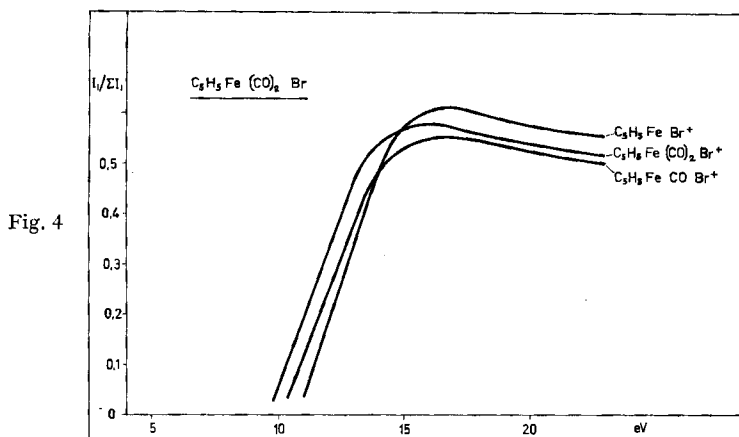


Fig. 4 und 5. Ionisationsausbeutekurven der Cyclopentadienyl-metallcarbonylbromide von Fe und Mo

**B. Experimentelles.** –  $[C_5H_5Fe(CO)_2]_2$  (I) wurde nach der Autoklavenmethode von HALLAM & PAUSON [2] dargestellt. Das dunkelpurpurfarbene Reaktionsprodukt aus  $Fe(CO)_5$  und  $C_5H_8$  wurde mehrmals aus wässrigem Pyridin umkristallisiert und zur Entfernung von Spuren Ferrocen im Hochvakuum sublimiert. Smp. vac: 192°C; IR.: 1762, 1773, 1945, 1959, 1988, 2052  $cm^{-1}$ .

$C_5H_5Fe(CO)_2Br$  (II): Die Luftoxydation von I in alkoholischer Bromwasserstofflösung ergab nach chromatographischer Reinigung und Vakuumsublimation glänzende, dunkelrotbraune Kristalle von II. Smp. vac: 107°.

$[C_5H_5NiCO]_2$  (III) wurde nach FISCHER & PALM [3] dargestellt. Die Trennung von III und nichtumgesetztem Nickelocen gelang durch vielfache, sehr langsame Vakuumsublimation in einem flachen Temperaturgefälle. Smp. dec: 139°.

$(C_5H_5Ni)_3(CO)_2$  (IV) wurde als Sublimationsrückstand von III gewonnen. Die dunkelgrünen tetragonalen Prismen erwiesen sich bei der massenspektrometrischen Prüfung als frei von III.

$[C_5H_5Mo(CO)_3]_2$  (V) wurde nach HAYTER [4] aus  $C_{10}H_{12}$  und  $Mo(CO)_6$  dargestellt und war nach Umkristallisation und Vakuumsublimation genügend rein.

$C_5H_5Mo(CO)_3Br$  (VI): Die oxydative Bromierung von V mit  $Br_2$  in Tetrachlorkohlenstoff führte zu VI. Rote Kristalle, Smp. vac: 151°.

Für die *Aufnahme der Massenspektren* verwendeten wir das früher beschriebene Instrument CEC 21-110 [1] mit heizbarem Direktinlass-System und Photoplattendetektor. Zuzufolge der geringen relativen Häufigkeit einiger Fragmente und Assoziat gelang es im vorliegenden Fall nicht, die Intensitäten aller Ionenspezies einer Substanz aus einer einzelnen Exposition zu errechnen. Die zur Sichtbarmachung der Assoziat notwendige hohe Gesamtladung von  $\sim 1 \cdot 10^{-6}$  Coulomb führte dazu, dass die Linienschwärzung der häufigeren Ionen sich bereits im oberen, nahezu horizontal verlaufenden Teil der Schwärzungskurve befand. In diesen Fällen musste ein linearisiertes Anschlussverfahren angewendet werden, bei welchem die Intensitäten der interessierenden Partikeln jeweils jenen Expositionen entnommen wurden, die sie in gut messbaren Grössen zeigten. Aus den elektrometrisch integrierten Gesamtintensitäten ergaben sich die anzuwendenden Abschwächungsfaktoren.

Bei der Messung der Ionisationsausbeutekurven wurde den Proben über eine Zweigleitung ein Gemisch von Xenon und Argon beigefügt. Die Potentialskala wurde mit Hilfe der bekannten spektroskopischen Werte der Ionisationspotentiale der beiden Edelgase kalibriert.

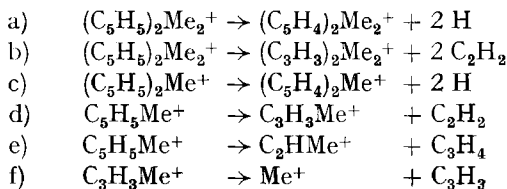
Tabelle I zeigt die Massenspektren der dimeren Metallcarbonyl-cyclopentadienide von  $^{56}\text{Fe}$ ,  $^{58}\text{Ni}$  und  $^{96}\text{Mo}$ , Tabelle II das des trinuclearen Komplexes  $(\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni})_3(\text{CO})_2$ .

Die relativen Häufigkeiten der Ionen sind auf 100 Einheiten für den Basispeak der Spektren normiert. Nichtsignifikante Kohlenwasserstoffpartikeln geringer Intensität sind eliminiert worden. Die Tabellen III und IV enthalten die beobachteten Assoziat und deren Fragmente, sowie eine Zusammenstellung der metastabilen Maxima, die in den Spektren der dimeren Metallcarbonyl-cyclopentadienide auftreten. Tabelle V zeigt die Fragmentspektren der Cyclopentadienyl-metallcarbonylbromide von Fe und Mo. Die Clastogramme geben die Ionisationsausbeuten einer Anzahl von Ionen in Abhängigkeit vom Ionisationspotential an. Durch die densitometrische Auswertung der Linienschwärzungen mussten Beschränkungen in der Auswahl der Ionenspezies hingenommen werden.

C. – Die bei einer nominellen Elektronenenergie von 20 eV aufgenommenen Massenspektren der dimeren Metallcyclopentadienide von Fe, Ni und Mo sind durch sukzessive Abspaltung der CO-Liganden charakterisiert. Die Verbindungen zeigen damit gleiches Verhalten wie die entsprechenden Metallcarbonyle [5]. Die Fragmente vom Typus  $\text{Cp}_2\text{Me}_2(\text{CO})_n^+$  ( $n = 0, 1, 2, 3 \dots$ ) haben in der Fe- und in der Ni-Verbindung ähnliche Häufigkeiten. Der Mo-Komplex hingegen weist, insbesondere in der Häufigkeit des Teilchens  $\text{Cp}_2\text{Me}_2^+$ , markante Unterschiede auf, die im Abschnitt E diskutiert werden.

Fragmentierungsreaktionen, die den Bruch einer C–O-Bindung involvieren, sind in keinem der untersuchten Fälle beobachtet worden.

D. – Im Gegensatz zu anderen metallorganischen Verbindungen wie etwa Metallalkylen u. a., deren Molekel-Ionen sich vielfältig fragmentieren, zeigen die Metallcarbonyl-cyclopentadienide nur wenige Abbaureaktionen des mit dem jeweiligen Zentralatom verbundenen Liganden  $\text{C}_5\text{H}_5^\ominus$ :



Verglichen mit dem Massenspektrum des nichtkoordinierten Cyclopentadienyl-Ions, gewonnen aus einem Alkylcyclopentadien [6] oder aus einem Metallocen [1], sind nur die Reaktionen a), c) und e) des Liganden  $\text{C}_5\text{H}_5^\ominus$  neu. Reaktion e) zeigt

formale Ähnlichkeit mit der Fragmentierung d), wenn Wasserstoff und Me vertauscht werden.

Daneben erscheinen in den Massenspektren noch eine grössere Anzahl metallhaltiger Ionen, die aus den verschiedenen Kombinationsmöglichkeiten der Reaktionen a) bis e) resultieren. Ihre relativen Häufigkeiten liegen ausnahmslos unter denen der oben angeführten Fragmente. Die zu den Übergängen a) bis e) gehörigen metastabilen Maxima sind in der Tabelle IV zusammengefasst.

Die vergleichsweise hohen Ausbeuten an Cyclopropenyl-Komplexen bringen den aromatischen Charakter der Systeme  $\text{CpMe}^+$  und  $\text{Cp}_2\text{Me}^+$  besonders zum Ausdruck. Die Reaktion  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Me}^+ \rightarrow \text{C}_3\text{H}_3\text{Me}^+ + \text{C}_2\text{H}_2$  entspricht dem Zerfallstyp des freien Phenyl-Ions, wie er etwa in den Spektren aromatischer Nitroverbindungen beobachtbar ist [6].



**E.** – Von besonderem Interesse sind jene Molekülfragmente, die durch Spaltung der Metall-Metall-Bindung in den Dimeren entstehen. Es ist zu erwarten, dass aus diesen Aggregaten Hinweise auf die Anzahl jener CO-Gruppen gewinnbar sind, die als Brückenliganden in den Komplexen fungieren [7]. Das Massenspektrum des Dimangandecacarbonyls zeigt so als schwerstes Ion des Typus  $\text{Me}(\text{CO})_n^+$  das Teilchen  $\text{Mn}(\text{CO})_5^+$  (4,2%), da keine der CO-Gruppen als Brückenligand angeordnet ist. Das Dicobaltoctacarbonyl hingegen, in welchem zwei der acht CO-Gruppen Brückenliganden sind, weist ein Ion  $\text{Co}(\text{CO})_4^+$  (2%) auf. Die Strukturvorschläge für  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$  ordnen, vorzüglich auf Grund spektroskopischer Daten, zwei der vier CO-Molekeln als terminale und zwei als Brückenliganden an. Für diesen Fall wäre für das Massenspektrum des  $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$  das Auftreten von Ionen des Typus  $\text{CpFe}(\text{CO})_n^+$  mit  $n = 1, 2, 3$ , zu erwarten. Wir finden jedoch mit noch gut messbarer Intensität ein Teilchen mit  $n = 4$ .

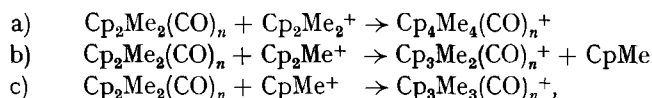
Eine beobachtete Erniedrigung der C–O-Bindungsordnung hat im Falle des  $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{NiCO}]_2$  Anlass gegeben, die CO-Gruppen als asymmetrische Brückenliganden zu formulieren, deren Charakter zwischen dem einer terminalen und einer Brückengruppe liegt. Hingegen zeigt das Massenspektrum (Tabelle I) lediglich eine Partikel  $\text{CpNiCO}^+$  und nicht auch das für diesen Fall zu erwartende Ion  $\text{CpNi}(\text{CO})_2^+$ . Im Hinblick auf die Beobachtungen am Dimangandecacarbonyl können diese Befunde als Hinweis darauf gewertet werden, dass in der Verbindung  $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$  alle CO-Liganden als Brückenliganden fungieren. Entsprechend den spektroskopischen Daten wären dann zwei der vier CO-Liganden stark asymmetrisch gebunden. Sinn-gemäss ist in der Verbindung  $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{NiCO}]_2$  der Charakter der CO-Liganden eher terminal. Eine Einschränkung der diesbezüglichen Interpretation der massenspektrometrischen Daten ist insofern nicht ausgeschlossen, als der Charakter der CO-Liganden möglicherweise von der Temperatur abhängt [8].

In Übereinstimmung mit den Strukturvorschlägen verschiedener Autoren [9] für  $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3]_2$  zeigt dessen Massenspektrum die Partikel  $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_n^+$  ( $n = 1, 2, 3$ ) und damit die Funktion der sechs CO-Liganden als terminale Gruppen.

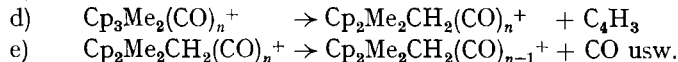
Die auffällig hohe relative Häufigkeit des Teilchens  $\text{Cp}_2\text{Mo}_2^+$  und die von WILSON & SHOEMAKER [10] beobachtete Diskrepanz der aus den kovalenten Radien berechneten und der beobachteten Metall-Metall-Bindungslängen in  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  und  $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3]_2$  veranlasste uns, den Erscheinungspotentialen der Teilchen

$\text{Cp}_2\text{Me}_2^+/\text{CpMe}^+$  und  $[\text{CpMe}(\text{CO})_n]_2^+/\text{CpMe}(\text{CO})_n^+$  besondere Aufmerksamkeit zu widmen. COTTON & MONCHAMP [11] haben darauf hingewiesen, dass ein um 0,5 Å vergrößerter Bindungsabstand mit der aus thermochemischen Messungen am Dimangandecacarbonyl errechneten Bindungsstärke von  $34 \pm 13$  kcal/Mol für die Metall-Metall-Bindung nicht gut übereinstimmt. Wir fanden als ungefähre Werte für die Differenz der Erscheinungspotentiale der Teilchen  $[\pi\text{-CpMe}(\text{CO})_n]_2^+ - [\pi\text{-CpMe}(\text{CO})_n]^+$  für Me = Mo: 2,2 eV; Me = Fe: 2,7 eV; Me = Ni: 2,6 eV. Diese Werte unterstützen die Vermutung [11], dass die normalen covalenten Radien für Carbonylkomplexe der Übergangsmetalle unsicher sind.

**F. Assoziationsreaktionen.** – Die dimeren Metallcarbonyl-cyclopentadienide bilden charakteristische Ion-Molekel-Assoziate in einem Ausmass, das vom Druck wie auch vom Ionisationspotential abhängt. Drei Reaktionstypen konnten beobachtet werden:



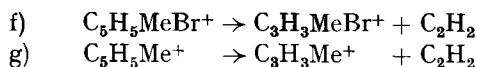
wovon die Reaktion b) regelmässig die bedeutendste darstellt. Die Identifikation erfolgte (mit Ausnahme von a), deren Ausmass zu gering ist) über die Erscheinungspotentiale und die Ionisationsausbeutekurven. Die Ion-Molekel-Komplexe besitzen das gleiche Erscheinungspotential wie die entsprechenden Mutter-Ionen; und die normierten Ionisationsausbeutekurven beider Teilchen zeigen gleichartigen Verlauf. Die Assoziate  $\text{Cp}_3\text{Me}_2(\text{CO})_n^+$  (Me = Mo, Fe) können selbst wieder fragmentiert werden (vgl. Tabelle III):



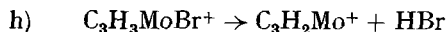
Im Spektrum der Ni-Verbindung sind die Reaktionen d) und e) nicht beobachtet worden.

Da bei der Bildung eines Ion-Molekel-Komplexes nur das Ion einen Energiebeitrag in Form von Vibrationsenergie liefern kann und die kinetische Energie des Komplexes durch den Impakt-Prozess, wegen der Kleinheit der Masse des Elektrons, nicht zunimmt, scheint es möglich, dass das abweichende Verhalten der Assoziate der Ni-Verbindung auf einen angeregten Zustand des Ni im Komplex-Ion zurückzuführen ist.

**G.** – Im Massenspektrometer verhalten sich die Cyclopentadienyl-metallcarbonyl-bromide ähnlich wie die bereits diskutierten binuclearen Komplexe. Der schrittweise Verlust der CO-Liganden ist wiederum die markanteste Reaktion. Wenig begünstigt erscheint die Abspaltung des Halogen-Atoms bei der Fe-Verbindung, im Gegensatz zum  $\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{Br}$ . Die Fragmentierung des Liganden  $\text{C}_5\text{H}_5^\ominus$  erfolgt in der schon beobachteten Weise:



Für beide Übergänge erscheinen die metastabilen Maxima mit grosser Deutlichkeit in den jeweiligen Spektren. Das Spektrum der Mo-Verbindung zeigt zusätzlich in geringem Umfang die Reaktion



Assoziationsreaktionen konnten nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden.



**H.** – Die in dieser Arbeit untersuchten Übergangsmetall-cyclopentadienide zeigen neben der Fragmentierung der Molekel-Ionen eine Anzahl langlebiger Ion-Molekel-Komplexe, wie auch tertiäre Ionen, die aus dem Zerfall dieser Aggregate stammen. Die Bildung dieser aktivierten Komplexe erfolgt offenbar mit sehr hohem Reaktionsquerschnitt. Das Intensitätsverhältnis der sekundären zu den primären Ionen sinkt mit steigender Repeller-Feldstärke, d. h. steigender kinetischer Energie des Mutter-Ions. Hingegen konnten keine eindeutigen Hinweise auf die Beteiligung angeregter Ionen an den Assoziationsreaktionen gefunden werden.

Wir danken dem SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS (Projekt A 92) für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Herrn H. J. SCHÄRER danken wir für die Mithilfe bei den massenspektrometrischen Messungen.

#### SUMMARY

Photographically recorded high-resolution mass spectra of the dimeric cyclopentadienyl metal carbonyls of Fe, Ni and Mo and of the trinuclear  $(C_5H_5)_3Ni_3(CO)_2$  show distinct ion-molecule associates and fragments of associates. Several of the carbonyl containing fragment ions exhibit structural dependence to some degree. Due to experimental limitations, ionisation efficiency curves allow only a rough estimation of the appearance-potentials.

Anorganisch-chemisches Institut  
der Universität, Zürich

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] E. SCHUMACHER & R. TAUBENEST, *Helv.* **47**, 1525 (1964).
- [2] B. F. HALLAM, O. S. MILLS & P. L. PAUSON, *J. inorg. nucl. Chemistry* **7**, 312 (1955).
- [3] E. O. FISCHER & C. PALM, *Chem. Ber.* **91**, 1725 (1958).
- [4] R. G. HAYTER, *J. inorg. Chemistry* **2**, 1031 (1963).
- [5] R. E. WINTERS & R. W. KISER, *J. inorg. Chemistry* **3**, 699 (1964); **4**, 157 (1965).
- [6] GRUBB & MEYERSON, in McLAFFERTY, «Mass-Spectr. of Org. Ions».
- [7] R. E. WINTERS & R. W. KISER, *J. physic. Chemistry* **69**, 1618 (1965).
- [8] C. PALM, *Diss. München* 1959.
- [9] E. W. ABEL, *Quart. Rev.* **1963**, 133.
- [10] F. C. WILSON & D. P. SHOEMAKER, *J. chem. Physics* **27**, 809 (1957).
- [11] J. A. COTTON & R. R. MONCHAMP, *J. chem. Soc.* **1960**, 533; vgl. ferner: J. A. COTTON *et al.* *J. Amer. Soc.* **81**, 800 (1959).
- [12] L. F. DAHL, E. ISHISHI & R. E. RUNDLE, *J. chem. Physics* **26**, 1750 (1957); L. F. DAHL & R. E. RUNDLE, *Acta Crystallogr.* **16**, 419 (1960).

## 167. Massenspektren einiger SCHIFF'schen Basen des Pyridin-2-aldehyds

von Ernst Schumacher und Richard Taubenest

(10. IV. 66)

**1. Einleitung.** – In Fortsetzung unserer Arbeiten über das thermische Verhalten gemischter Übergangsmetallcarbonyl-Komplexe mit Stickstoff-Donor-Liganden untersuchten wir die als bidentate Liganden fungierenden SCHIFF'schen Basen des Pyridin-2-aldehyds auf ihr Fragmentierungsverhalten unter Elektronenbeschuss.