

MASSENSPEKTROSKOPISCHER ZERFALL VON PENTACARBONYL- CHROM- UND TETRACARBONYLEISEN-KOMPLEXEN MIT HETERO- CYCLISCHEN CARBENLIGANDEN

J. MÜLLER, K. ÖFELE und G. KREBS

Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Universität München (Deutschland)
 (Eingegangen den 20. Juni 1974)

Summary

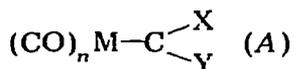
The electron impact induced fragmentation of $\text{Cr}(\text{CO})_5$ and of $\text{Fe}(\text{CO})_4$ complexes with heterocyclic carbene ligands derived from pyrazoline, imidazoline, triazoline, tetrazoline, thiazoline, and thiazolidine is described. The rather complicated degradation of the metal-carbene fragments formed by successive decarbonylation of the parent ions principally is the same for the iron and the chromium complexes and essentially depends on the structures of the carbene ligands. In some cases parallels between mass spectroscopic and chemical behaviour are observed.

Zusammenfassung

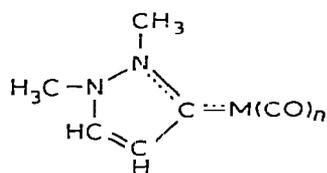
Die elektronenstoss-induzierte Fragmentierung von $\text{Cr}(\text{CO})_5$ - und $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Komplexen mit heterocyclischen Carbenliganden, die sich von Pyrazolin, Imidazolin, Triazolin, Tetrazolin, Thiazolin und Thiazolidin ableiten, wird beschrieben. Der recht komplizierte Abbau der durch schrittweise Decarbonylierung der Molekül-Ionen entstanden Metallcarben-Fragmente ist im Prinzip für die Fe- und Cr-Komplexe derselbe und hängt wesentlich von der Struktur der Carbenliganden ab. In einigen Fällen werden Parallelen zwischen massenspektroskopischem und chemischem Verhalten beobachtet.

Einleitung

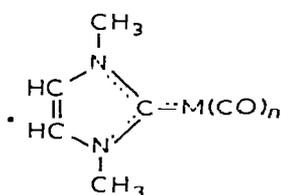
Der elektronenstoss-induzierte Zerfall von Übergangsmetall-carbonyl-Komplexen mit acyclischen Carbenliganden des Typs A im Massenspektrometer war



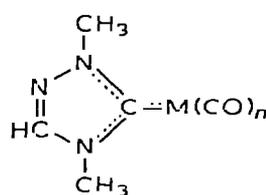
bereits mehrfach Gegenstand unserer Untersuchungen [1–7]. Die Fragmentierungsschemata der durch sukzessive Decarbonylierung aus den Molekül-Ionen erzeugten Metallcarben-Bruchstücke $MC(X)Y^+$ sind häufig stark verzweigt und werden durch die Natur der Substituenten X und Y ausschlaggebend beeinflusst. In den letzten Jahren wurden von uns zahlreiche Komplexe mit heterocyclischen Carbenliganden synthetisiert, die sich im chemischen Verhalten deutlich von den acyclischen Verbindungen abheben. Die zunächst recht kompliziert erscheinenden Massenspektren dieser Komplexe veranlassten uns dazu, systematische Studien über ihr Fragmentierungsverhalten durchzuführen. Es wurden u.a. die Verbindungen I–VII näher untersucht.



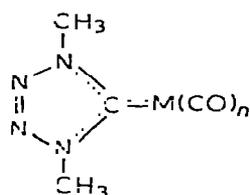
(I)



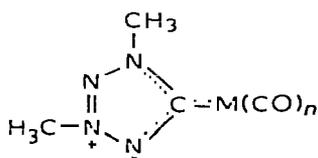
(II)



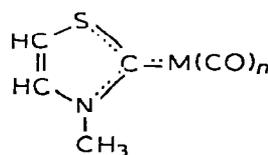
(III)



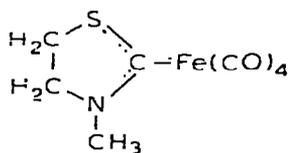
(IV)



(V)



(VI)



(VII)

Die nucleophilen Eigenschaften der Carbenliganden und die Stabilität der Komplexe sind auf Delokalisierung nichtbindender Elektronenpaare an den Heteroatomen in ein leeres *p*-Orbital des Carben-C-Atoms zurückzuführen; die Ringssysteme in I–VI dürften überdies mehr oder weniger aromatischen Charakter aufweisen.

Darstellung und Eigenschaften einiger dieser Verbindungen wurden teils bereits beschrieben [8, 9], teils wird darüber demnächst getrennt berichtet. Die massenspektroskopischen Ergebnisse sind Gegenstand der vorliegenden Arbeit.

Massenspektren

Die Messungen erfolgten mit einem Atlas-CH4-Massenspektrometer unter Verwendung der Ionenquelle T04. Je nach Flüchtigkeit und thermischer Sta-

bilität der Komplexe wurde die Probenverdampfung über ein Direkteinlasssystem oder über den Ofen innerhalb der Ionenquelle durchgeführt. Die Elektronenenergie betrug 50 eV, die Ionenbeschleunigungsspannung 3000 V. Die in den Tabellen angegebenen Ionenintensitäten, die mit einem Faraday-Auffänger gemessen wurden, sind im Hinblick auf Isotopenbeiträge von Nachbarionen korrigiert.

Alle Komplexe zeigen, ausgehend vom Molekül-Ion, die für Metallcarbonyle charakteristische, sukzessive Abspaltung der CO-Liganden, die zum Fragment ML^+ führt ($M = Cr, Fe$; $L =$ Carbenligand). Daraus folgt, dass diese cyclischen Carbene bessere Donoren sein müssen als Kohlenmonoxid [10]. Auf die Decarbonylierung wird im folgenden nicht mehr gesondert eingegangen. Das Bruchstück ML^+ kann im einfachsten Falle unter Abgabe des intakten Carbenliganden zerfallen:

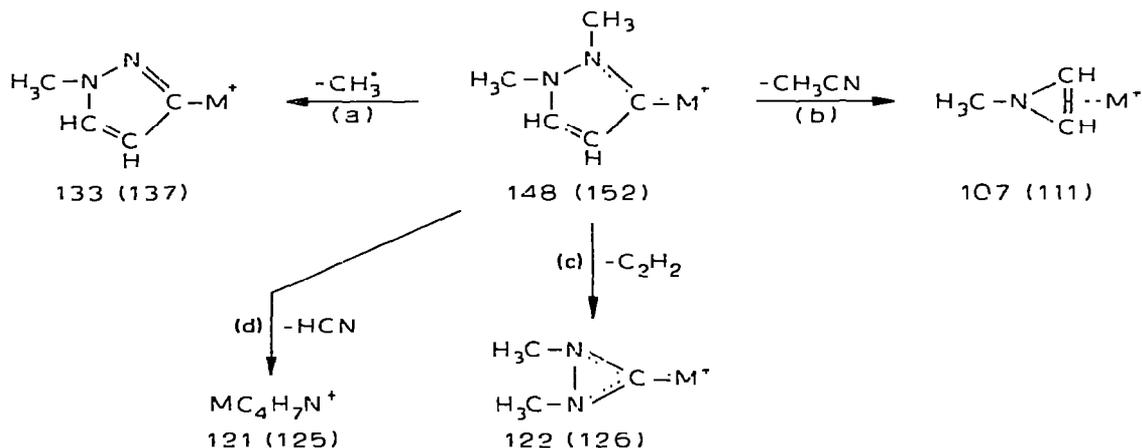


Das Hauptinteresse dieser Arbeit richtet sich jedoch auf die Teilfragmentierung, d.h. den stufenweisen Abbau des Ions ML^+ , wobei sich die Diskussion im wesentlichen auf solche Prozesse beschränkt, die sich durch die sie begleitenden "metastabilen Peaks" zu erkennen geben. Die in den Spektren in geringer Zahl und Intensität beobachtbaren doppelt geladenen Ionen bleiben unberücksichtigt.

1,2-Dimethyl-3-pyrazolin-5-yliden-Komplexe

Tabelle 1 enthält die wichtigsten Ionen der Komplexe vom Typ I. Hier wie auch in den folgenden Fällen ist festzustellen, dass die Chrom- und die Eisenverbindung (abgesehen von Intensitätsunterschieden) nicht nur analoge Spektren ergeben, auch das Fragmentierungsverhalten ist praktisch das gleiche. Ausgehend vom Ion ML^+ sind vier Abbauewege zu erkennen (Schema 1). Die in Klammern angegebenen Massenzahlen gelten jeweils für die Eisenverbindung.

SCHEMA 1



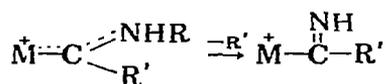
Das bei Prozess (a) abgespaltene Methylradikal entstammt mit hoher Wahrscheinlichkeit der 1-Position. Der Vorgang stellt ein Analogon zu einer der Zer-

TABELLE 1

MASSENSPEKTREN DER 1,2-DIMETHYL-3-PYRAZOLIN-5-YLIDEN-KOMPLEXE (I)

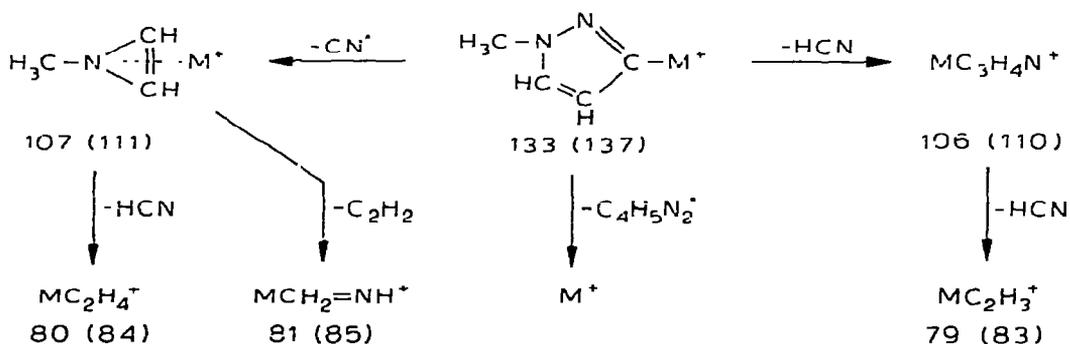
<i>m/e</i>			<i>I</i> _{rel.}	
Cr	Fe	Ion	Cr	Fe
52	56	M ⁺	100	40
53	57	MH ⁺	3.6	9.4
66	70	MN ⁺	4.6	4.1
67	71	MCH ₃ ⁺ , MNH ⁺	1.5	6.5
77	81	MC ₂ H ⁺	5.5	5.7
78	82	MCN ⁺	6.4	7.1
79	83	MC ₂ H ₃ ⁺ , MCNH ⁺	17	6.1
80	84	MC ₂ H ₄ ⁺ , MCO ⁺	22	11
81	85	MCH ₃ N ⁺	11	4.2
91	95	MC ₃ H ₃ ⁺	7.4	8.3
92	96	MC ₂ H ₂ N ⁺	3.4	3.2
93	97	MC ₂ H ₃ N ⁺	27	20
94	98	MC ₂ H ₄ N ⁺ , MC ₃ H ₆ ⁺	4.9	4.9
106	110	MC ₃ H ₄ N ⁺	16	6.5
107	111	MC ₃ H ₅ N ⁺	14	5.7
108	112	M(CO) ₂ ⁺	6.3	3.0
121	125	MC ₄ H ₇ N ⁺	2.6	2.5
122	126	MC ₃ H ₆ N ₂ ⁺	28	4.4
133	137	MC ₄ H ₅ N ₂ ⁺	24	39
148	152	ML ⁺ = MC ₅ H ₈ N ₂ ⁺	100	100
176	180	ML(CO) ⁺	46	52
204	208	ML(CO) ₂ ⁺	13	4.7
232	236	ML(CO) ₃ ⁺	3.8	22
260	264	ML(CO) ₄ ⁺	3.3	18
288		ML(CO) ₅ ⁺	38	

fallweisen acyclischer Aminocarben-Komplexe dar, die zu Iminoacylmetall-Fragmenten führt, was formal die Erhöhung der Oxydationsstufe des Metallatoms um eine Einheit einschliesst [1]:



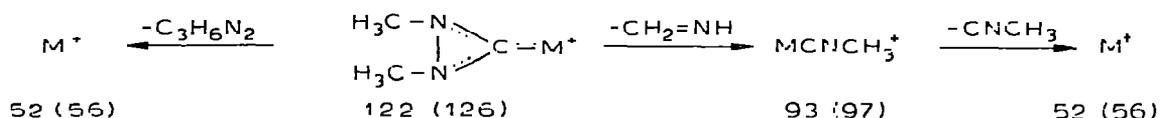
Das Ion der MZ 133 (137) kann anschliessend durch Metall-Ligand-Spaltung oder durch HCN- bzw. CN⁻-Eliminierung weiter zerfallen (Schema 2). Die Bildung des Azirinmetall-Ions MZ 107 (111) erfolgt auch direkt über Prozess (b) durch CH₃CN-Abspaltung.

SCHEMA 2



Besonderes Interesse verdient der Acetylen-Verlust gemäss Prozess (c); dem entstandenen Ion der MZ 122 (126) werden wir noch mehrfach begegnen. Als Strukturalternative für letzteres wäre statt des Diaziridin-yliden- der Carbodiimid-Ligand zu diskutieren; wir geben jedoch der Carbenstruktur des Liganden den Vorzug, da hier die freien Elektronenpaare an den N-Atomen eine optimale Stabilisierung der C-Metall-Bindung gewährleisten. Der weitere Abbau dieses Ions gehorcht Schema 3.

SCHEMA 3



Über die mögliche Struktur des Ions $MC_4H_7N^+$, das nach Prozess (d) durch HCN-Eliminierung aus ML^+ gebildet wird, herrscht Unklarheit. Nochmaliger HCN-Verlust führt zum Ion $MC_3H_6^+$ der MZ 94 (98).

1,3-Dimethyl-4-imidazolin-2-yliden-Komplexe

Diese Verbindungen der Struktur II (Tabelle 2) unterscheiden sich von den Komplexen I durch die gegenseitige Lage der Heteroatome im Carbenliganden. Trotzdem gleichen sich die Fragmentierungsschemata beider Verbindungstypen weitgehend. Die Unterschiede in den Massenspektren betreffen lediglich die relativen Intensitäten; die Häufigkeiten der durch Teilfragmentierung von ML^+ entstanden Ionen einschliesslich des Ions M^+ sind nämlich bei den Verbindungen II wesentlich geringer als im Falle der Komplexe I. Das Ion der MZ 122 tritt z.B.

TABELLE 2

MASSENSPEKTREN DER 1,3-DIMETHYL-4-IMIDAZOLIN-2-YLIDEN-KOMPLEXE (II)

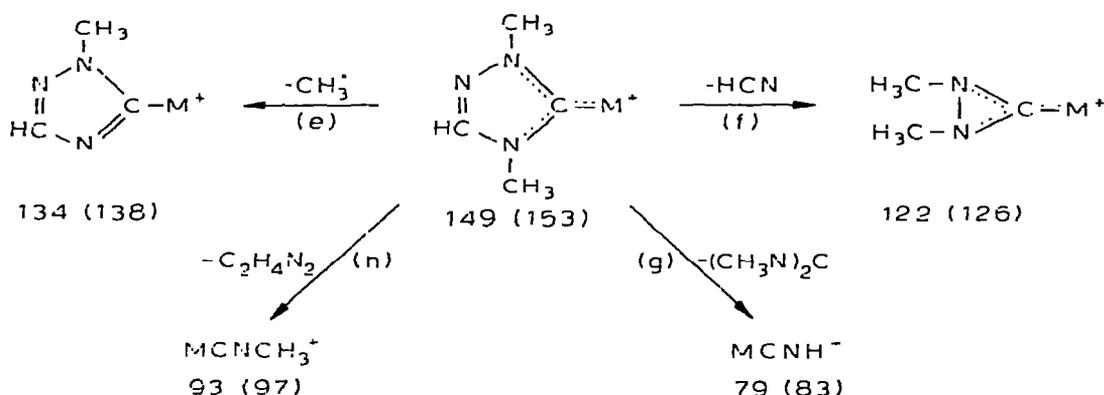
m/e			<i>I</i> _{rel.}		
Cr	Fe	Ion	Cr	Fe	
52	56	M^+	38	23	
	68	MC^+		1.4	
66	70	MN^+	1.7	4.5	
78	82	MCN^+	2.2	4.7	
79	83	$MC_2H_3^+$, $MCNH^+$	5.5	5.5	
80	84	$MC_2H_4^+$, MCO^+	4.6	4.8	
81	85	MCH_3N^+	3.9	2.3	
93	97	$MC_2H_3N^+$	3.5	9.5	
94	98	$MC_2H_4N^+$, $MC_3H_6^+$	2.0	3.6	
105	109	$MC_3H_3N^+$	0.8	2.1	
106	110	$MC_3H_4N^+$	2.4	2.8	
107	111	$MC_3H_5N^+$	1.6	3.4	
121	125	$MC_4H_7N^+$	1.6	3.3	
122	126	$MC_3H_6N_2^+$	< 0.1	3.2	
133	137	$MC_4H_5N_2^+$	3.4	2.9	
148	152	$ML^+ = MC_5H_8N_2^+$	100	100	
176	180	$ML(CO)^+$	21	40	
204	208	$ML(CO)_2^+$	6.5	8.4	
232	236	$ML(CO)_3^+$	2.9	21	
260	264	$ML(CO)_4^+$	2.3	10	
288		$ML(CO)_5^+$	16		

bei der Chromverbindung praktisch nicht mehr auf. Diese Erscheinung erklärt sich zwanglos aus der grösseren Stabilität von II, die durch die Nachbarschaft der beiden N-Atome des Heterocyclus zum Carbenkohlenstoff bedingt ist und die sich auch im thermischen Verhalten äussert.

1,4-Dimethyl-1,2,4-triazolin-5-yliden-Komplexe

Das Fragmentierungsverhalten der Komplexe III, deren Spektren Tabelle 3 wiedergibt, unterscheidet sich in einigen Punkten etwas von dem der zuvor behandelten Fälle (Schema 4).

SCHEMA 4



Die Methylabspaltung (e) tritt gegenüber I und II etwas zurück. Das Ion der MZ 134 (138) zerfällt weiter unter HCN-Eliminierung zu einem Ion der

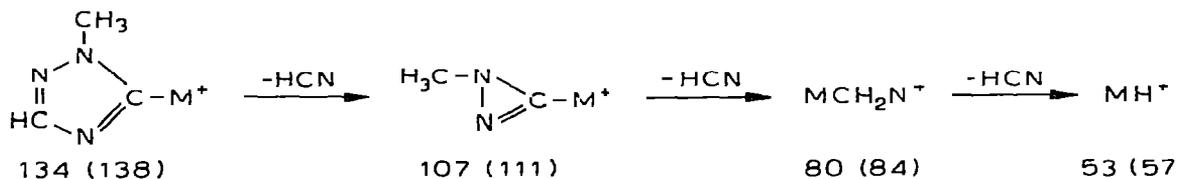
TABELLE 3

MASSENSPEKTREN DER 1,4-DIMETHYL-1,2,4-TRIAZOLIN-5-YLIDEN-KOMPLEXE (III)

<i>m/e</i>			<i>I</i> _{rel.}	
Cr	Fe	Ion	Cr	Fe
52	56	M ⁺	59	30
53	57	MH ⁺	4.5	9.2
	68	MC ⁺		1.4
	69	MCH ⁺		1.5
66	70	MN ⁺	3.5	2.1
78	82	MCN ⁺	4.8	4.2
79	83	MCNH ⁺	34	25
80	84	MCH ₂ N ⁺ , MCO ⁺	8.3	8.4
81	85	MCH ₃ N ⁺	2.8	2.8
93	97	MC ₂ H ₃ N ⁺	8.1	8.2
94	98	MC ₂ H ₄ N ⁺	2.7	2.8
107	111	MC ₂ H ₃ N ₂ ⁺	4.2	1.1
122	126	MC ₃ H ₆ N ₂ ⁺	10	5.6
134	138	MC ₃ H ₄ N ₃ ⁺	0.5	3.2
149	153	ML ⁺ = MC ₄ H ₇ N ₃ ⁺	100	100
177	181	ML(CO) ⁺	37	53
205	209	ML(CO) ₂ ⁺	4.8	6.1
233	237	ML(CO) ₃ ⁺	3.0	23
261	265	ML(CO) ₄ ⁺	2.8	17
289		ML(CO) ₅ ⁺	2.4	

MZ 107 (111), dessen Zusammensetzung von der des in den Spektren von I und II auftretenden Fragmentes gleicher MZ jedoch abweicht, was zugleich eine andere Zerfallscharakteristik bedingt (Schema 5).

SCHEMA 5



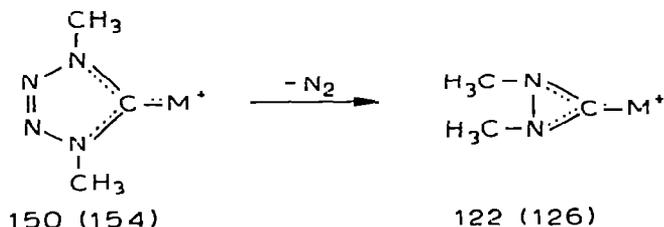
Der bei I und II auftretenden, vom Fragment ML^+ ausgehenden Acetylen-Eliminierung entspricht bei III eine Spaltung an den Ringatomen in 1,2- und 3,4-Stellung, welche zu den Ligandenbruchstücken HCN und Dimethyldiaziridin-yliden (bzw. Dimethylcarbodiimid) führt. Während jedoch bei I und II lediglich das Carbenfragment am Zentralmetall verbleibt [Prozess (c)], beobachtet man bei III wahlweise den Verbleib beider Bruchstücke am Metallatom [(f) und (g)], was auf die gegenüber Acetylen günstigeren Donoreigenschaften des CNH-Liganden zurückzuführen ist. Das Massenspektrum der in 3-Stellung deuterierten Cr-Verbindung beweist, dass die Prozesse (f) und (g) nicht mit zusätzlichen Wasserstoffwanderungen verbunden sind, denn es erscheint unverändert das Ion MZ 122 und statt des Ions bei MZ 79 eines bei MZ 80 (CrCND^+) (die "metastabilen" Peaks sind entsprechend verschoben). Als Übergangszustand für den geschilderten Zerfall lässt sich ein Komplex-Ion formulieren, in dem das heterocyclische Carben als aromatischer π -Ligand fungiert. Der Zerfall des Ions der MZ 122 (126) entspricht vollauf dem in den Massenspektren von I und II.

Erfolgt die Ringspaltung des Triazolinen-yliden-Liganden an den Bindungen in 1,2- und 4,5-Position, so entsteht direkt das Bruchstück MCNCH_3^+ [Prozess (h)].

1,4-Dimethyl-tetrazolin-yliden-Komplexe

Der den zuvor beschriebenen Prozessen (c) und (f) analoge Vorgang besteht hier in der Eliminierung eines N_2 -Moleküls aus dem Ion ML^+ (Schema 6).

SCHEMA 6



Der N_2 -Verlust erfolgt so leicht, dass er neben der Metall-Ligand-Spaltung den einzigen direkten Abbauprozess des ML^+ -Ions darstellt (Tabelle 4). Im Falle des Fe-Komplexes beobachtet man zusätzlich bereits ausgehend vom Ion $\text{ML}(\text{CO})^+$ die gekoppelte Abspaltung von CO und N_2 ; der entsprechende

TABELLE 4

MASSENSPEKTREN DER 1,4-DIMETHYL-TETRAZOLIN-YLIDEN-KOMPLEXE (IV)

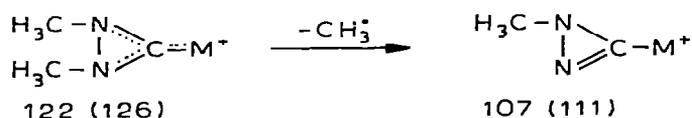
<i>m/e</i>			<i>I</i> _{rel.}	
Cr	Fe	Ion	Cr	Fe
52	56	M ⁺	100	79
53	57	MH ⁺	4.6	26
64	68	MC ⁺	2.1	2.7
	69	MCH ⁺		10
66	70	MN ⁺	6.9	12
	71	MNH ⁺		6.9
78	82	MCN ⁺	7.9	11
79	83	MCNH ⁺	6.7	8.9
80	84	MCH ₂ N ⁺ , MCO ⁺	14	26
81	85	MCH ₃ N ⁺	3.4	8.5
93	97	MC ₂ H ₃ N ⁺	9.6	65
94	98	MC ₂ H ₄ N ⁺	2.7	5.1
107	111	MC ₂ H ₃ N ₂ ⁺	11	46
122	126	MC ₃ H ₆ N ₂ ⁺	21	53
150	154	ML ⁺ = MC ₃ H ₆ N ₄ ⁺	100	77
178	182	ML(CO) ⁺	39	100
206	210	ML(CO) ₂ ⁺	2.9	18
234	238	ML(CO) ₃ ⁺	2.7	65
262	266	ML(CO) ₄ ⁺	2.5	47
290		ML(CO) ₅ ⁺	33	

“metastabile” Peak bei *m/e* 87.2 ist relativ breit, was auf Freisetzung von kinetischer Energie schliessen lässt.

Zur N₂-Eliminierung der Tetrazolin-yliden-Komplexe, die hier elektronenstoss-induziert abläuft, existieren Parallelen in der präparativen Chemie. So zerfallen intermediär gebildete freie Tetrazolin-ylidene zu Carbodiimiden und Stickstoff [10]. Bei der Darstellung des Eisen-Komplexes IV durch Thermolyse von (Dimethyltetrazolium)-hydrogentetracarbonylferrat wird in einer Nebenreaktion der Fünfring-Ligand durch N₂-Verlust abgebaut und man erhält [Bis(methylamino)carben]-tetracarbonyleisen(0) als Folgeprodukt [9].

Das Ion der MZ 122 (126) zerfällt in der beschriebenen Weise weiter. Zusätzlich muss hier eine Methylabspaltung angenommen werden, für die allerdings keine metastabilen Übergänge existieren; anders lässt sich jedoch die Bildung des Fragmentes der MZ 107 (111) nicht erklären (Schema 7).

SCHEMA 7



Wahrscheinlich spielt diese Abbauphase des Diaziridin-yliden-metall-Ions auch in den vorangegangenen Spektren eine gewisse Rolle.

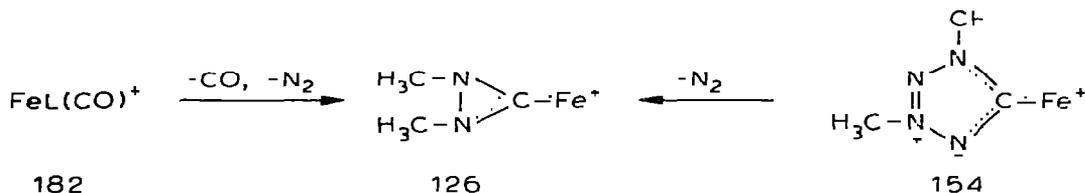
1,3-Dimethyl-tetrazolin-yliden-Komplexe

Die gegenüber den Verbindungen IV veränderte Position einer Methylgruppe bedingt bei den Komplexen der Struktur V ein stark abweichendes

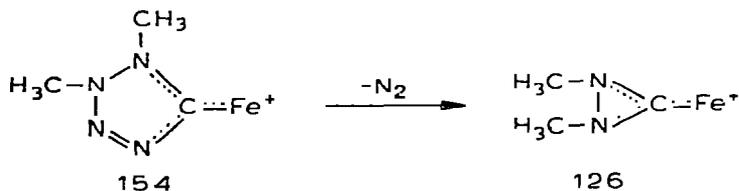
Analog zur N_2 -Eliminierung von IV erfolgt auch bei V Spaltung an den Ringatomen in 1,2- und 3,4-Position, wobei zwei Alternativen in Frage kommen. Die eine ist mit Wasserstoffübertragung und Abspaltung von Diazomethan verbunden [Prozess (i)]. Dieser Vorgang kann bereits ablaufen, bevor der letzte CO-Ligand abgespalten ist. Das entstandene Monomethyl-diaziridin-yliden-metall Ion [MZ 108 (112)] zerfällt wie das zuvor erwähnte Dimethylderivat unter Eliminierung von Azomethin, es entsteht das Ion $MCNH^+$. Die andere Alternative besteht in der Abspaltung von CH_3^- und N_2 (oder $CH_3N_2^-$) [Prozess (l)] und führt zum Ion der MZ 107 (111), dessen Zerfall bereits beschrieben wurde. Der Vorgang kann auch stufenweise ablaufen; das dabei im Prozess (k) zunächst abgespaltene Methylradikal entstammt vermutlich der 3-Position, da diese im Ion ML^+ bereits positiviert ist.

Der markanteste Unterschied in den Spektren von V ist das Auftreten des Ions der MZ 126 bei der Fe-Verbindung, dessen Analogon im Spektrum des Cr-Komplexes fehlt. Seine Bildung erfolgt über eine N_2 -Eliminierung unter Methylwanderung sowohl ausgehend vom Ion $FeL(CO)^+$ als auch vom Fragment ML^+ (Schema 9).

SCHEMA 9



In diesem Zusammenhang ist auf ein bislang nicht eindeutig gelöstes strukturelles Problem hinzuweisen. Anhand der sonstigen spektroskopischen Eigenschaften der Komplexe V ist zwar mit hoher Wahrscheinlichkeit anzunehmen, dass in der Cr- und der Fe-Verbindung jeweils der gleiche heterocyclische Carbenligand vorliegt. die Möglichkeit einer 1,2-Stellung der Methylgruppen lässt sich jedoch nicht zweifelsfrei ausschliessen. Die N_2 -Eliminierung des Eisenkomplexes würde nun gerade diese Strukturalternative stützen und wäre dann ohne Methylwanderung, wie folgt, zu formulieren:



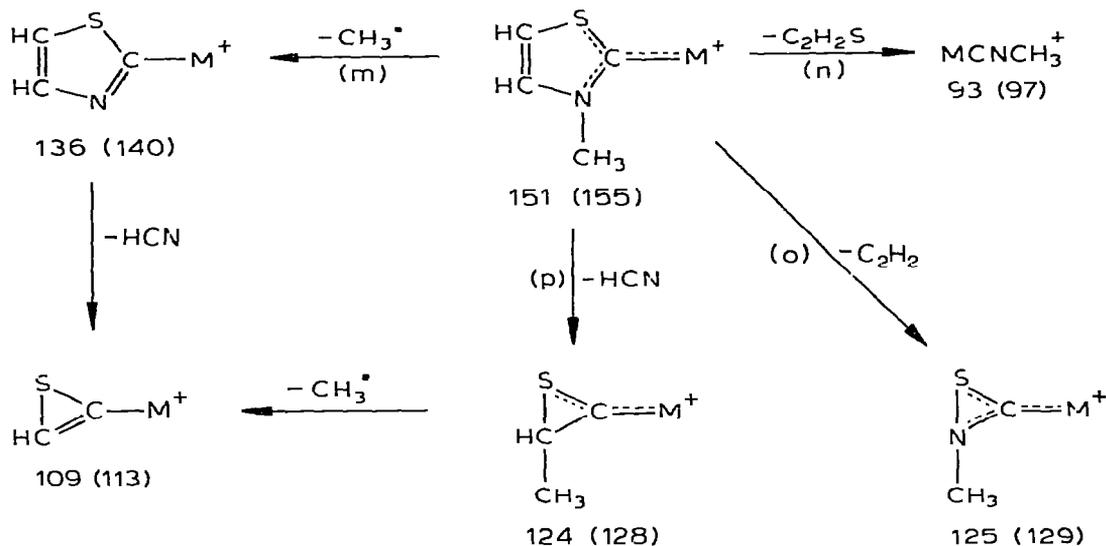
Eine Beantwortung dieser Frage ist nur auf dem Wege über eine Röntgenstrukturanalyse möglich.

3-Methyl-4-thiazolin-2-yliden-Komplexe

Die Verbindungen des Typs VI leiten sich von den Komplexen II formal durch Ersatz einer CH_3N -Gruppierung gegen ein Schwefelatom ab. Dieser strukturellen Verwandtschaft entspricht auch eine weitgehende Ähnlichkeit im Frag-

mentierungsverhalten der Ionen ML^+ , wie ein Vergleich des Zerfallsschemas 10 mit dem der Komplexe II (bzw. I) beweist.

SCHEMA 10



Die Analogien, die zwischen den Prozessen (a) und (m), (c) und (o) sowie (d) und (p) bestehen, sind offensichtlich. Zwischen (b) und (n) existiert insofern eine Parallele, als bei beiden Vorgängen Spaltung in analogen Ringpositionen des Carbenliganden erfolgt, der Unterschied betrifft lediglich die Natur des jeweils am Metallatom verbleibenden Bruchstückes.

Das Ion der MZ 109 (113), dessen Struktur ebenso wie die des Ions MZ 124 (128) spekulativ ist, kann aus ML^+ durch HCN- und CH_3^+ -Eliminierung in beliebiger Reihenfolge gebildet werden.

Der Weiterzerfall des Thiaziridin-yliden-metall-Ions gehorcht einem Schema, das sich eng an das des zuvor mehrfach aufgetretenen Dimethyldiaziridin-yliden-metall-Fragmentes anlehnt (Schema 11). Möglicherweise tritt auch

SCHEMA 11

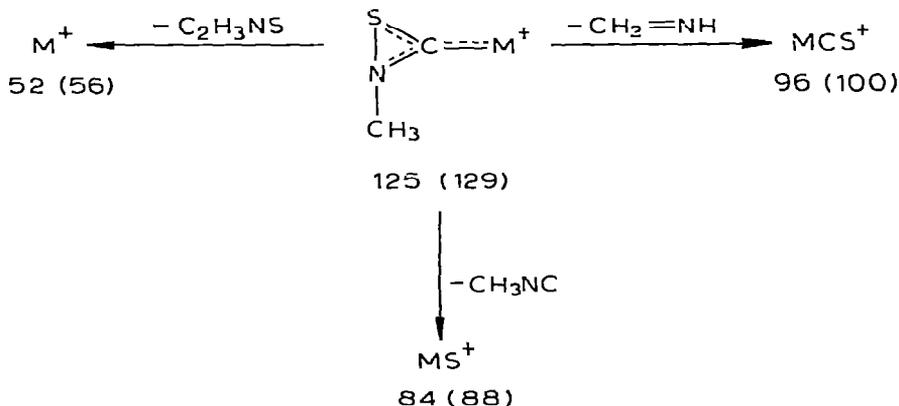


TABELLE 6

MASSENSPEKTREN DER 3-METHYL-4-THIAZOLIN-2-YLIDEN-KOMPLEXE (VI)

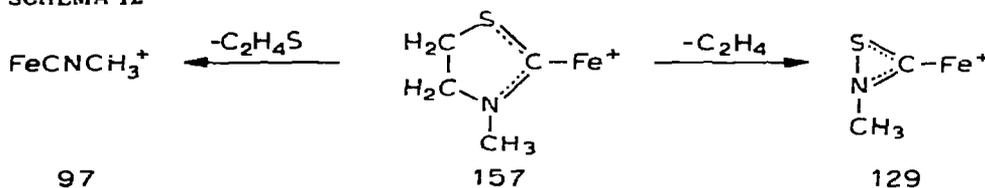
m/e			I _{rel.}	
Cr	Fe	Ion	Cr	Fe
52	56	M ⁺	59	36
	70	MN ⁺		2.6
78	82	MCN ⁺	3.0	5.7
80	84	MCO ⁺	3.0	3.7
84	88	MS ⁺	11	20
93	97	MC ₂ H ₃ N ⁺	3.8	6.6
96	100	MCS ⁺	2.4	7.0
109	113	MC ₂ HS ⁺	2.3	8.6
110	114	MCNS ⁺	3.2	4.8
124	128	MC ₃ H ₄ S ⁺	1.0	6.4
125	129	MC ₂ H ₃ NS ⁺	5.9	26
136	140	MC ₃ H ₂ NS ⁺	3.9	11
151	155	ML ⁺ = MC ₄ H ₅ NS ⁺	100	100
179	183	ML(CO) ⁺	28	44
207	211	ML(CO) ₂ ⁺	7.5	5.4
235	239	ML(CO) ₃ ⁺	2.9	21
263	267	ML(CO) ₄ ⁺	2.0	16
291		ML(CO) ₅ ⁺	21	

Abspaltung eines Methylradikals auf, was die Bildung des Ions MCNS⁺ (Tabelle 6) erklären würde, doch fehlen in den Spektren die zugehörigen "metastabilen" Peaks.

3-Methyl-thiazolidin-2-yliden-Fe(CO)₄

Durch Hydrierung der Doppelbindung im Thiazolin-yliden-Liganden von VI wird der aromatische Charakter des heterocyclischen Carbens aufgehoben. Die Folge ist offenbar ein Stabilitätsverlust des aus VII gebildeten Ions ML⁺, der sich zunächst darin äussert, dass alle durch Weiterzerfall von ML⁺ entstandenen Ionen vergleichsweise höhere Intensitäten aufweisen als im Falle der Verbindungen VI. Eine weitere Konsequenz ist die Tatsache, dass das Ion ML⁺ nur noch zwei direkten Spaltprozessen unterliegt, einer stark dominierenden Äthyleneliminierung und dem Verlust von C₂H₄S (in Analogie zu (o) und (n) bei VI) (Schema 12). Die HCN- und die CH₃⁻-Eliminierung fehlen, entsprechend treten die im Falle VI beobachteten Ionen bei MZ 140, 128 und 113 im Spektrum von VII nicht mehr auf (Tabelle 7).

SCHEMA 12



Zusammenfassend ist festzustellen, dass im Bereich der im Rahmen dieser

TABELLE 7

MASSENSPEKTRUM VOM 3-METHYL-THIAZOLIDIN-2-YLIDEN-TETRACARBONYLEISEN (VII)

<i>m/e</i>	Ion	<i>I</i> _{rel.}
56	Fe ⁺	55
82	FeCN ⁺	5.8
84	FeCO ⁺	5.7
88	FeS ⁺	39
97	FeC ₂ H ₃ N ⁺	10
100	FeCS ⁺	9.1
114	FeCNS ⁺	7.0
129	FeC ₂ H ₃ NS ⁺	100
157	FeL ⁺ = FeC ₄ H ₇ NS ⁺	100
185	FeL(CO) ⁺	52
213	FeL(CO) ₂ ⁺	23
241	FeL(CO) ₃ ⁺	31
269	FeL(CO) ₄ ⁺	19

Arbeit untersuchten heterocyclischen Carbenkomplexe enge Zusammenhänge zwischen Struktur, Stabilität und Fragmentierungsverhalten bestehen. Die Zerfallsschemata sind zwar teilweise relativ stark verzweigt, der Informationsgehalt der Spektren wird jedoch dadurch eher vergrößert. Die gewonnenen Erkenntnisse dürften für die massenspektroskopische Strukturbestimmung dieser Verbindungsklasse, deren präparative Erschließung in rascher Entwicklung begriffen ist, von allgemeinem Nutzen sein.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bad Godesberg, und dem Fonds der Chemischen Industrie, Frankfurt, für die Förderung dieser Untersuchungen.

Literatur

- 1 J. Müller und J.A. Connor, Chem. Ber., 102 (1969) 1148.
- 2 E.O. Fischer, H.J. Kollmeier, C.G. Kreiter, J. Müller und R.D. Fischer, J. Organometal. Chem., 22 (1970) C39.
- 3 E.O. Fischer, C.G. Kreiter, H.J. Kollmeier, J. Müller und R.D. Fischer, J. Organometal. Chem., 28 (1971) 237.
- 4 E.O. Fischer, M. Leupold, C.G. Kreiter und J. Müller, Chem. Ber., 105 (1972) 150.
- 5 E.O. Fischer, H.-J. Beck, C.G. Kreiter, J. Lynch, J. Müller und E. Winkler, Chem. Ber., 105 (1972) 162.
- 6 E.O. Fischer, E. Offhaus, J. Müller und D. Nöthe, Chem. Ber., 105 (1972) 3027.
- 7 E.O. Fischer, G. Kreis, F.R. Kreissl, C.G. Kreiter und J. Müller, Chem. Ber., 106 (1973) 3910.
- 8 K. Öfele, J. Organometal. Chem., 12 (1968) P42.
- 9 K. Öfele und C.G. Kreiter, Chem. Ber., 105 (1972) 529.
- 10 D.M. Zimmerman und R.A. Olofson, Tetrahedron Lett., (1970) 3453.