

Journal of Organometallic Chemistry, 204 (1981) 361–376
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

ELEKTRONENSTOSS-INDUZIERTER ZERFALL VON BENZOL-TRICARBONYL-CHROM- UND -WOLFRAM-DERIVATEN; EIN VERGLEICH

JÖRN MÜLLER * und FRERK LÜDEMANN

*Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin,
Strasse des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12 (Deutschland)*

(Eingegangen den 21. Juli 1980)

Summary

The electron impact mass spectra of $(\text{CO})_3\text{MC}_6\text{H}_5\text{-X}$ complexes ($\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$; $\text{X} = \text{OCH}_3, \text{OC}_4\text{H}_9, \text{CO}_2\text{CH}_3, \text{CO}_2\text{C}_4\text{H}_9$) were recorded. From metastable transitions and by high-resolution measurements complete fragmentation diagrams were obtained; in some cases comparative structure determinations of fragment ions were carried out by collisional activation. The fragmentation of the tungsten complexes considerably differs from that of the chromium compounds. The differences may be attributed to the stronger electrophilic character as well as to the more pronounced tendency of tungsten to attain higher oxidation states.

Zusammenfassung

Die Elektronenstoss-Massenspektren von $(\text{CO})_3\text{MC}_6\text{H}_5\text{-X}$ -Komplexen ($\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$; $\text{X} = \text{OCH}_3, \text{OC}_4\text{H}_9, \text{CO}_2\text{CH}_3, \text{CO}_2\text{C}_4\text{H}_9$) wurden aufgenommen. Aus metastabilen Übergängen und durch hochauflösende Messungen wurden vollständige Fragmentierungsdiagramme erhalten; in einigen Fällen wurden an Fragment-Ionen durch Stossaktivierung vergleichende Strukturuntersuchungen vorgenommen. Der Zerfall der Wolframkomplexe weicht stark von dem der Chromverbindungen ab. Die Unterschiede lassen sich auf den stärker elektrophilen Charakter und die ausgeprägtere Tendenz des Wolframs zur Ausbildung höherer Oxidationsstufen zurückführen.

Einleitung

Vergleicht man den elektronenstoss-induzierten Zerfall freier organischer Moleküle im Massenspektrometer mit dem der an Übergangsmetallatome gebundenen Spezies, so stellt man häufig drastische Unterschiede fest. Darüber hinaus hängt die Fragmentierung bei Komplexen gleichartigen Aufbaus von der

Natur des Zentralatoms ab. Geht man etwa innerhalb einer Nebengruppe von Verbindungen der leichteren Elemente zu solchen der schwereren Homologen über, so beobachtet man generell eine Zunahme der relativen Intensitäten der Molekül-Ionen bzw. der schwereren Fragmente, einen Rückgang der Metall-Ligand-Spaltungen zugunsten von Teilfragmentierungen innerhalb der Liganden und eine Steigerung der Häufigkeit doppelt geladener Ionen [1]. Allerdings beschränkte sich die Untersuchung derartiger Trends bislang vorwiegend auf Komplexe mit einfachen Liganden; als Beispiele seien genannt die Hexacarbonyl [2,3] und ihre Derivate $(CO)_5ML$ [4,5] von Cr, Mo und W oder die Metallocene von Fe, Ru und Os [6].

Mit dem Ziel, innerhalb einer homologen Reihe nähere Informationen über den Einfluss des Zentralmetalls insbesondere auf die Teilfragmentierung organischer Liganden zu gewinnen, untersuchten wir in der vorliegenden Arbeit ringsubstituierte Benzol-tricarbonyl-chrom- und -wolfram-Komplexe (auf die Einbeziehung der betreffenden Molybdänverbindungen wurde wegen der zahlreicheren Isotope dieses Elements und der damit verbundenen Schwierigkeiten bei der Auswertung der Massenspektren verzichtet). Dabei wurden als Substituenten Alkoxy- und Alkylester-Gruppen gewählt, da bei diesen eine relativ grosse Vielfalt an Zerfallsalternativen erwartet werden konnte. Benzol-tricarbonyl-metall-Komplexe waren bereits mehrfach Objekte massenspektrometrischer Studien [7–17].

Experimentelles

Die Untersuchungen wurden mit einem Varian-MAT-311A-Gerät (inverse Nier-Johnson-Geometrie) unter Verwendung einer kombinierten EI/FI/FD-Quelle im EI-Betrieb durchgeführt. Messbedingungen: Elektronenenergie 70 eV; Emissionsstrom 1.2 mA; Ionenbeschleunigungsspannung 3 kV; Quellentemperatur 200–230°C. Die Verdampfung der Proben erfolgte direkt innerhalb der Ionenquelle.

Die in den Tabellen angegebenen Ionenintensitäten sind in Bezug auf Isotopenbeiträge korrigiert. In Zweifelsfällen wurde die elementare Zusammensetzung der Fragment-Ionen unter hochauflösenden Bedingungen durch "peak matching" bestimmt. Die Fragmentierungsdiagramme wurden über den Nachweis metastabiler Zerfälle im ersten und zweiten feldfreien Raum durch "linked scan"- bzw. DADI-Technik * ermittelt. Die Messung der Stossaktivierungs-Massenspektren erfolgte im zweiten feldfreien Raum (DADI-Registrierung), als Stossgas diente Luft bei einem Druck von ca. 5×10^{-5} mbar.

Die Synthese der Komplexe erfolgte in bewährter Weise durch Umsetzung der Tris(acetonitril)tricarbonylmetall-Verbindungen mit den betreffenden Benzolderivaten in Di-n-butylether bei 50°C im Wasserstrahlvakuum. Zur Reinigung wurde an Silicagel chromatographiert (Abtrennung von unumgesetzten Acetonitril-Komplexen) und aus Hexan/Benzol oder aus Toluol umkristallisiert. Die Reinheit der Verbindungen wurde durch Elementaranalyse überprüft.

* DADI = direct analysis of daughter ions.

Allgemeine Beobachtungen

In den Tabellen 1 und 4 sind die Massenspektren der Phenylmethylether- und Phenyl-n-butylether- bzw. der Benzoesäuremethylester- und Benzoesäure-n-butylester-tricarbonylmetall-Komplexe aufgeführt. Die Schemata 1—8 enthalten Zusammenstellungen der aus metastabilen Übergängen abgeleiteten Fragmentierungsprozesse der Verbindungen. Vorab seien einige Gemeinsamkeiten der Spektren und der Zerfallsweisen diskutiert.

Die Fragmentierung setzt bei allen Verbindungen in der üblichen Weise durch sukzessiven Verlust der CO-Liganden ein. Daneben werden in nahezu allen Fällen auch gekoppelte Eliminierungen von zwei oder sogar drei CO-Molekülen beobachtet. Parallel zum CO-Verlust finden bereits weitere Spaltungen statt, die betreffenden Fragment-Ionen haben jedoch zumeist geringe Intensität.

Die einleitend erwähnten allgemeinen Unterschiede zwischen den Spektren der Verbindungen von Elementen der ersten und dritten Übergangsreihe sind bei den Cr- und W-Komplexen klar erkennbar. So sind die Molekül-Ionen der W-Verbindungen deutlich häufiger als die der Cr-Komplexe. Umgekehrt gehören die Cr⁺-Ionen zu den intensivsten Fragmenten, während die W⁺-Ionen lediglich relative Intensitäten zwischen 2 und 4 aufweisen. Bereits hierin äussert sich die starke Bevorzugung der Metall—Ligand-Spaltungen bei den Cr-Komplexen. Aus Gründen der Übersicht wurden in den Fragmentierungsschemata nicht alle zu Cr⁺ führenden Zerfallsprozesse angegeben, man kann jedoch davon ausgehen, dass praktisch jedes CrL⁺-Ion unter Abspaltung von L das Cr⁺-Fragment liefern kann, wobei L sowohl der intakte π -gebundene Ligand als auch jedes beliebige Bruchstück desselben sein kann. Bei den W-Komplexen überwiegt dagegen eindeutig die partielle Ligandenfragmentierung.

In den Tabellen 1 und 4 sind doppelt geladene Ionen nicht aufgeführt, es sei jedoch bemerkt, dass diese im Falle der W-Komplexe wesentlich häufiger sind als bei den Cr-Verbindungen. So beträgt bei den Anisolkomplexen das Intensitätsverhältnis der metallhaltigen einfach- zu doppeltgeladenen Ionen beim Wolfram 5.9/1, beim Chrom 34/1. Diese Erscheinung entspricht der bekannten Zunahme der Stabilität höherer Oxidationsstufen beim Übergang vom Chrom zum Wolfram.

Im folgenden seien die Unterschiede behandelt, die zwischen der Fragmentierung der freien, der an Chrom und der an Wolfram π -gebundenen aromatischen Liganden existieren.

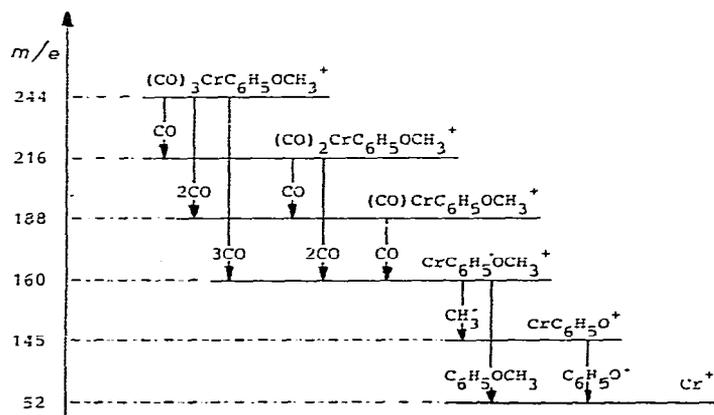
Phenylalkylether-Komplexe

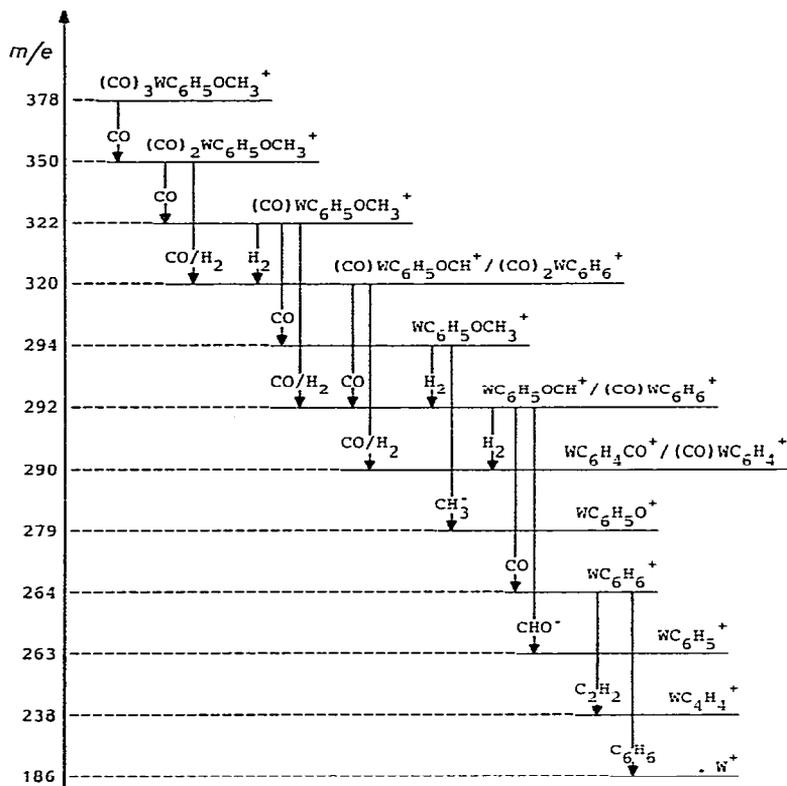
Die primären Zerfallsprozesse von freiem Anisol im Massenspektrometer sind der Verlust von Formaldehyd ($\rightarrow\text{C}_6\text{H}_6^+$) sowie die Abspaltung eines Methyl- ($\rightarrow\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^+$) oder Methoxyradikals ($\rightarrow\text{C}_6\text{H}_5^+$) [18—20]; in untergeordnetem Masse wird auch Verlust eines H-Atoms und eines Formylradikals beobachtet. Im Spektrum von Anisoltricarbonylchrom ist nur eine dieser Zerfallsmöglichkeiten realisiert; ausgehend vom CrC₆H₅OCH₃⁺-Ion findet Methylabspaltung statt (Schema 1), das gebildete CrC₆H₅O⁺-Ion erscheint in geringer Intensität (Tabelle 1).

TABELLE 1

MASSENSPEKTREN DER $(\text{CO})_3\text{MC}_6\text{H}_5\text{—OC}_n\text{H}_{2n+1}$ -KOMPLEXE

Ion	Relative Intensität für			
	$n = 1$ M = Cr	$n = 1$ M = W	$n = 4$ M = Cr	$n = 4$ M = W
$(\text{CO})_3\text{MC}_6\text{H}_5\text{OC}_n\text{H}_{2n+1}^+$	33	100	32	94
$(\text{CO})_2\text{MC}_6\text{H}_5\text{OC}_n\text{H}_{2n+1}^+$	3.1	51	1.2	24
$(\text{CO})\text{MC}_6\text{H}_5\text{OC}_n\text{H}_{2n+1}^+$	12	50	11	3.2
$(\text{CO})\text{MC}_6\text{H}_5\text{OC}_n\text{H}_{2n-1}^+$	—	87	—	41
$(\text{CO})\text{MC}_6\text{H}_5\text{OC}_n\text{H}_{2n-3}^+$	—	—	—	10
$\text{MC}_6\text{H}_5\text{OC}_4\text{H}_9^+$	—	—	100	16
$\text{MC}_6\text{H}_5\text{OC}_4\text{H}_7^+$	—	—	11	100
$\text{MC}_6\text{H}_5\text{OC}_4\text{H}_5^+$	—	—	—	87
$\text{MC}_6\text{H}_5\text{OC}_4\text{H}_3^+$	—	—	—	16
$\text{MC}_6\text{H}_5\text{OC}_4\text{H}^+$	—	—	—	24
$\text{MC}_6\text{H}_5\text{OC}_3\text{H}_3^+$	—	—	—	8.1
$\text{MC}_6\text{H}_5\text{OC}_3\text{H}^+$	—	—	—	6.6
$\text{MC}_6\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5^+$	—	—	2.0	16
$\text{MC}_6\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_3^+$	—	—	1.2	20
$\text{MC}_6\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}^+$	—	—	—	26
$\text{MC}_6\text{H}_5\text{OCH}_3^+$	68	2.7	3.2	3.7
$\text{MC}_6\text{H}_5\text{OCH}^+ / (\text{CO})\text{MC}_6\text{H}_6^+$	—	64	—	15
$(\text{CO})\text{MC}_6\text{H}_4^+$	—	8.4	—	4.7
$\text{MC}_6\text{H}_5\text{OH}^+$	—	—	41	27
$\text{MC}_6\text{H}_5\text{O}^+$	5.8	7.7	26	18
$\text{MC}_6\text{H}_4\text{O}^+$	—	6.8	—	25
$\text{MC}_6\text{H}_2\text{O}^+$	—	—	—	7.0
MC_6H_6^+	—	31	<1	24
MC_6H_5^+	<1	4.2	1.6	12
$\text{MC}_4\text{H}_2\text{O}^+$	—	—	—	13
MC_4H_4^+	—	2.3	—	5.9
M^+	100	2.9	89	3.8

SCHEMA 1. Fragmentierung von $(\text{CO})_3\text{CrC}_6\text{H}_5\text{—OCH}_3$.



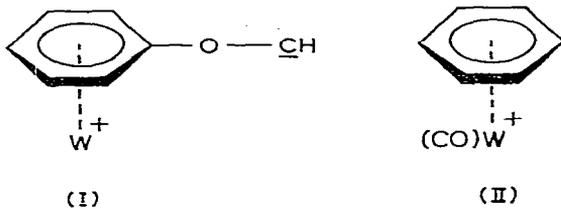
SCHEMA 2. Fragmentierung von $(\text{CO})_3\text{WC}_6\text{H}_5\text{—OCH}_3$.

Die betreffende Wolframverbindung zeigt ein stark abweichendes Verhalten. Die Methylabspaltung tritt zwar auch hier auf, den weitaus wichtigsten Zerfall stellt jedoch der Verlust von Wasserstoff dar ($\rightarrow\text{WC}_7\text{H}_6\text{O}^+$), gefolgt von einer CO-Eliminierung ($\rightarrow\text{WC}_6\text{H}_6^+$). Die H₂-Abspaltung erfolgt auch bereits ausgehend vom Ion $(\text{CO})\text{WC}_6\text{H}_5\text{OCH}_3^+$, was auf einen geringen Energiebedarf hinweist (Schema 2). Diese Prozesse bedingen die relativ zum betreffenden Cr-haltigen Ion sehr geringe Intensität des Fragment-Ions $\text{WC}_6\text{H}_5\text{OCH}_3^+$ (Tabelle 1).

Für das Ion $\text{WC}_7\text{H}_6\text{O}^+$ kommen die beiden Strukturen I und II in Betracht. Um zwischen diesen Alternativen unterscheiden zu können, wurden die Stossaktivierungsspektren (CA-Spektren *) der $\text{WC}_7\text{H}_6\text{O}^+$ -Ionen aus $(\text{CO})_3\text{WC}_6\text{H}_5\text{—OCH}_3$ und $(\text{CO})_3\text{WC}_6\text{H}_6$ gemessen (Tabelle 2). Die Spektren sind innerhalb der Fehlergrenze identisch, was den Schluss zulässt, dass das aus $(\text{CO})_3\text{WC}_6\text{H}_5\text{OCH}_3$ gebildete Fragment die Struktur II aufweist (problematisch für diesen Vergleich ist allerdings der Umstand, dass in den CA-Spektren nur zwei Ionen erscheinen). Die CA-Spektren der um einen CO-Liganden reicheren Fragmente führen zu einem entsprechenden Resultat (Tabelle 3). Treibendes Moment für die von den Ionen $(\text{CO})\text{WC}_6\text{H}_5\text{OCH}_3^+$ bzw. $\text{WC}_6\text{H}_5\text{OCH}_3^+$ ausgehende H₂-Eliminierung ist demnach offenbar die Bildung eines zusätzlichen CO-Liganden und

* CA = collisional activation.

seine Koordinierung an das Zentralatom. Damit lässt sich der Unterschied in der Fragmentierung des Cr- und W-Anisol-Komplexes auf den stärker ausgeprägten elektrophilen Charakter des Wolframs zurückführen.



Freier Phenyl-*n*-butylether spaltet unter Elektronenstoss vorrangig Buten ab ($\rightarrow\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}^+$), die damit verbundene H-Wanderung ist nicht spezifisch [21]; als weitere primäre Abbauprozesse sind lediglich Verlust von C_3H_7^+ ($\rightarrow\text{C}_6\text{H}_5-\text{O}=\text{CH}_2$, α -Spaltung) und $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}^+$ ($\rightarrow\text{C}_6\text{H}_5^+$) zu nennen, die jedoch nur geringe Bedeutung haben.

Ausgehend von den Ionen $\text{MC}_6\text{H}_5\text{OC}_4\text{H}_9^+$ findet sich die C_4H_8 -Eliminierung ($\rightarrow\text{MC}_6\text{H}_5\text{OH}^+$) auch beim Cr- und beim W-Komplex (Schema 3 und 4), parallel hierzu laufen jedoch weitere Prozesse ab, die erneut beweisen, dass das Zentralmetall die Fragmentierung organischer Liganden stark beeinflusst. Der Verlust eines C_4H_9^+ -Radikals beim Chrom, der wahrscheinlich auch beim Wolfram auftritt ($\rightarrow\text{MC}_6\text{H}_5\text{O}^+$), entspricht der Methylabspaltung bei den Anisolkomplexen. Besondere Bedeutung kommt der H_2 -Eliminierung zu. Sie ist bei der Cr-Verbindung nur wenig ausgeprägt, beim W-Komplex erreicht sie beachtliche Ausmasse (Abspaltung von bis zu vier H_2 -Molekülen) und findet hier bereits ausgehend von den Ionen $(\text{CO})_n\text{WC}_6\text{H}_5\text{OC}_4\text{H}_9^+$ ($n = 1, 2$) statt. Wenn auch über die Strukturen der Ionen $\text{WC}_6\text{H}_5\text{OC}_4\text{H}_9-n^+$ ($n = 2, 4, 6, 8$) keine sicheren Aussagen gemacht werden können, so steht doch fest, dass durch die H_2 -Abspaltungen im Liganden neue zur Koordination an das Zentralatom befähigte Zentren entstehen, so dass für die Unterschiede zwischen dem Cr- und dem W-Komplex

TABELLE 2

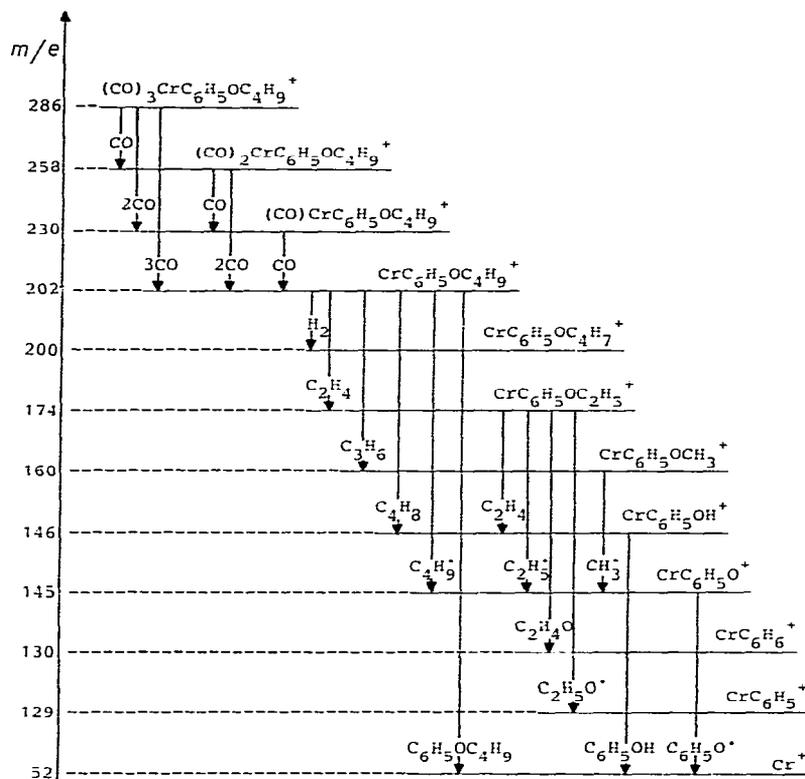
CA-SPEKTREN DER IONEN $^{182}\text{WC}_7\text{H}_6\text{O}^+$ (m/e 288) AUS $(\text{CO})_3\text{WC}_6\text{H}_6$ UND $(\text{CO})_3\text{WC}_6\text{H}_5-\text{OCH}_3$

m/e	Ion	Relative Intensität	
		$(\text{CO})_3\text{WC}_6\text{H}_6$	$(\text{CO})_3\text{WC}_6\text{H}_5-\text{OCH}_3$
260	WC_6H_6^+	100	100
232	WC_4H_2^+	3.8	4.1

TABELLE 3

CA-SPEKTREN DER IONEN $(\text{CO})^{182}\text{WC}_7\text{H}_6\text{O}^+$ (m/e 316) AUS $(\text{CO})_3\text{WC}_6\text{H}_6$ UND $(\text{CO})_3\text{WC}_6\text{H}_5-\text{OCH}_3$

m/e	Ion	Relative Intensität	
		$(\text{CO})_3\text{WC}_6\text{H}_6$	$(\text{CO})_3\text{WC}_6\text{H}_5-\text{OCH}_3$
288	$(\text{CO})\text{WC}_6\text{H}_6^+$	100	100
260	WC_6H_6^+	40	32
232	WC_4H_2^+	3.6	5.2



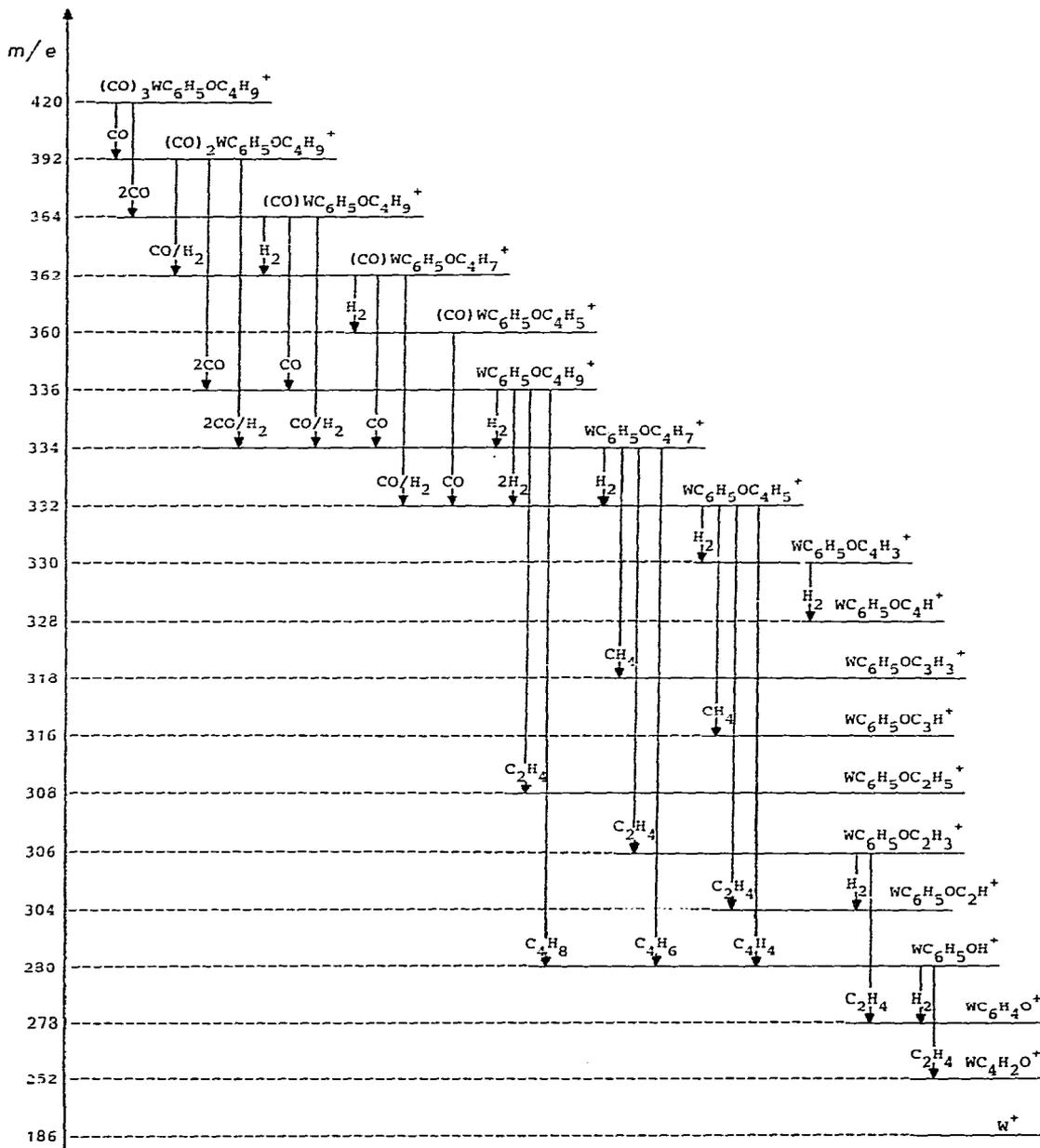
SCHEMA 3. Fragmentierung von $(\text{CO})_3\text{CrC}_6\text{H}_5\text{—OC}_4\text{H}_9$.

dieselben Argumente zutreffen, die bereits bei den Anisolkomplexen diskutiert wurden.

Schliesslich ist eine Reihe von Zerfallsprozessen der Ionen $\text{MC}_6\text{H}_5\text{OC}_4\text{H}_9^+$ zu nennen, bei denen die C_4 -Seitenkette des Liganden unter H-Übertragung gespalten wird. Bevorzugt ist hierbei die Eliminierung von Ethylen; auch dieser Spaltprozess ist beim Wolfram wesentlich häufiger. Wie CA-Messungen zeigen, ist das entstehende Ion $\text{WC}_6\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5^+$ strukturgleich mit dem aus $(\text{CO})_3\text{WC}_6\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$ gebildeten Fragment gleicher Zusammensetzung, was den Schluss zulässt, dass es als $W\text{-}\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{—OC}_2\text{H}_5^+$ -Ion zu formulieren ist. Als Zwischenprodukt der C_2H_4 -Eliminierung dürfte ein Ion auftreten, bei dem das Ethylen an das Zentralatom koordiniert vorliegt; damit wäre erneut der stärker elektrophile Charakter des W-Atoms als auslösender Faktor für den Zerfallsprozess bestätigt.

Benzoessäurealkylester-Komplexe

Freies Methylbenzoat zeigt als primären Spaltprozess vorwiegend den Verlust eines Methoxyradikals ($\rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}^+$) mit anschliessender CO-Abspaltung ($\rightarrow \text{C}_6\text{H}_5^+$); daneben treten Übergangssignale auf für den Verlust eines H-Atoms oder eines $\text{CO}_2\text{CH}_3^{\cdot}$ -Radikals sowie für die Eliminierung von CO_2 . Unter den primären



SCHEMA 4. Fragmentierung von $(CO)_3WC_6H_5OC_4H_9$.

Zerfallsreaktionen von n-Butylbenzoat tritt die Abspaltung eines Alkoxyradikals stark zurück zugunsten der Eliminierung von Buten (McLafferty-Umlagerung, $\rightarrow C_6H_5CO_2H^+$) bzw. eines $C_4H_7^+$ -Radikals (doppelte H-Übertragung, $\rightarrow C_6H_5CO_2H_2^+$) [22]; Peaks mit relativen Intensitäten jeweils <1 werden ferner gebildet durch Verlust von OH^+ , H_2O , $C_2H_5^+$ und C_3H_6 (metastabile Signale).

Die Komplexe Benzoesäuremethyl- und -n-butylestertricarbonylchrom waren

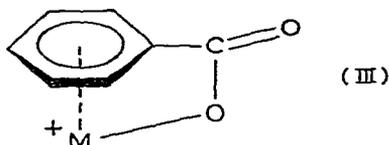
TABELLE 4

MASSENSPEKTREN DER $(\text{CO})_3\text{MC}_6\text{H}_5\text{--CO}_2\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ -KOMPLEXE

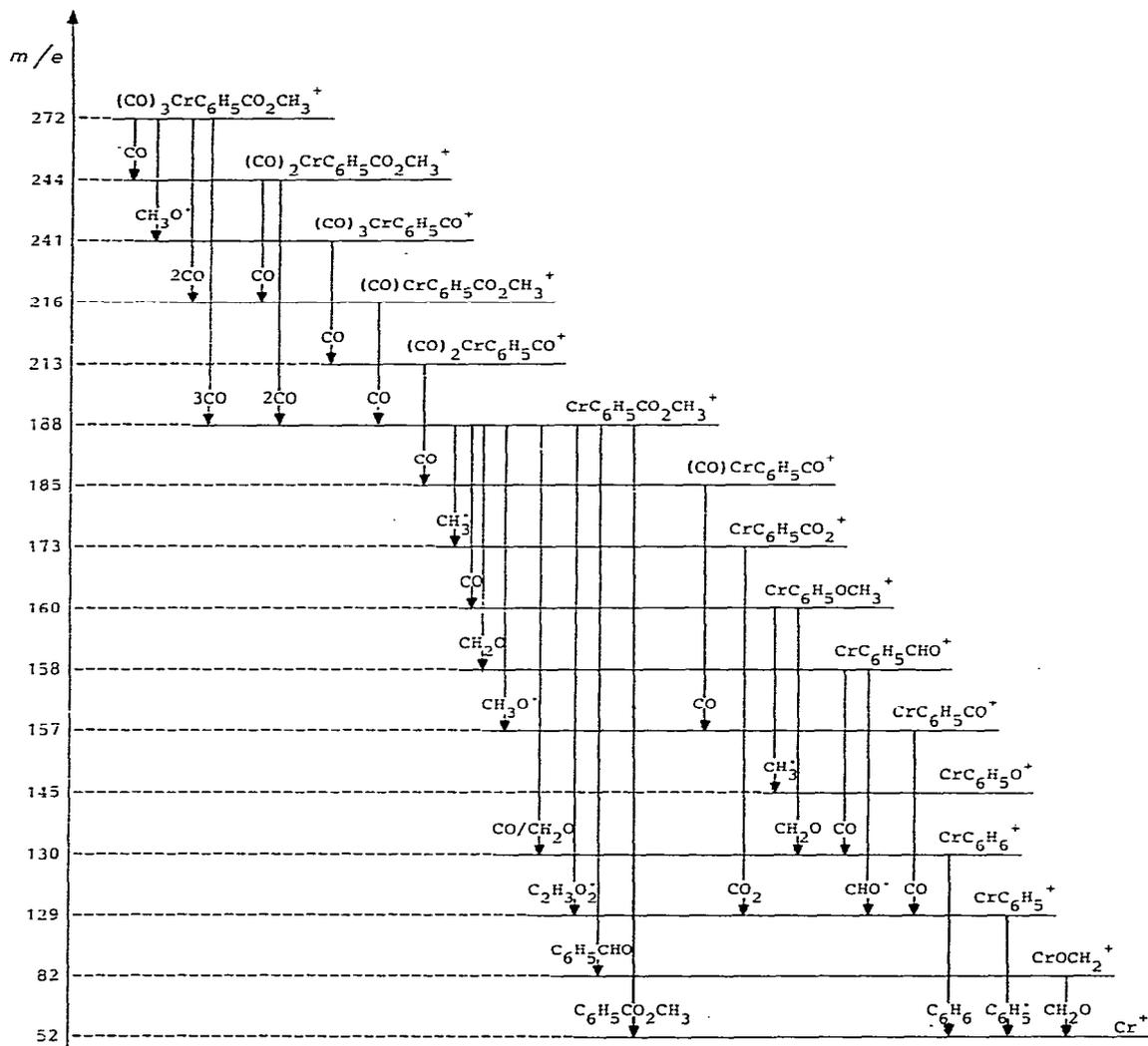
Ion	Relative Intensität für			
	$n = 1$ M = Cr	$n = 1$ M = W	$n = 4$ M = Cr	$n = 4$ M = W
$(\text{CO})_3\text{MC}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{C}_n\text{H}_{2n+1}^+$	17	55	20	32
$(\text{CO})_2\text{MC}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{C}_n\text{H}_{2n+1}^+$	2.0	4.2	<1	3.0
$(\text{CO})\text{MC}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{C}_n\text{H}_{2n+1}^+$	4.9	17	9.8	9.0
$\text{MC}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{C}_4\text{H}_9^+$	—	—	100	55
$\text{MC}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{C}_4\text{H}_7^+$	—	—	1.1	8.0
$\text{MC}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5^+$	—	—	7.0	—
$\text{MC}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{CH}_3^+$	55	73	1.8	<1
$\text{MC}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{CH}^+$	—	3.0	<1	3.5
$(\text{CO})_3\text{MC}_6\text{H}_5\text{CO}^+$	1.2	2.5	2.4	3.0
$(\text{CO})_2\text{MC}_6\text{H}_5\text{CO}^+$	<1	2.0	<1	5.1
$(\text{CO})\text{MC}_6\text{H}_5\text{CO}^+$	<1	<1	1.2	5.1
$\text{MC}_6\text{H}_5\text{OC}_4\text{H}_9^+$	—	—	—	34
$\text{MC}_6\text{H}_5\text{OC}_4\text{H}_7^+$	—	—	—	21
$\text{MC}_6\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5^+/\text{MC}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}^+$	—	—	26	14
$\text{MC}_6\text{H}_5\text{CO}_2^+$	2.4	<1	34	2.5
$\text{MC}_6\text{H}_5\text{OCH}_3^+$	1.9	100	<1	5.0
$\text{MC}_6\text{H}_5\text{OCH}^+/\text{(CO)MC}_6\text{H}_6^+$	1.2	52	2.7	4.1
$\text{MC}_6\text{H}_5\text{CO}^+$	1.6	7.2	2.5	8.0
$\text{MC}_6\text{H}_5\text{OH}^+$	—	—	6.6	100
$\text{MC}_6\text{H}_5\text{O}^+$	<1	12	<1	11
$\text{MC}_6\text{H}_4\text{O}^+$	—	4.5	—	16
MC_6H_6^+	6.5	17	4.8	3.8
MC_6H_5^+	6.9	6.6	21	15
$\text{MC}_4\text{H}_3\text{O}^+$	—	10	—	5.0
$\text{MOC}_n\text{H}_{2n}^+$	3.8	—	6.7	—
M^+	100	3.7	76	<1

bereits Gegenstand einer früheren massenspektrometrischen Studie [9]; die damals beschriebenen Ergebnisse werden durch die neuen Untersuchungen voll bestätigt (Tabelle 4, Schema 5 und 7).

Allen vier Benzoesäureesterchrom- und -wolfram-Komplexen gemeinsam ist die Abspaltung eines Alkoxyradikals (Schema 5–8); ungewöhnlich ist dabei der Umstand, dass diese nur von den Molekül-Ionen ausgeht ($\rightarrow(\text{CO})_3\text{MC}_6\text{H}_5\text{CO}^+$), nicht dagegen von den carbonylfreien Fragmenten $\text{MC}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{R}^+$ (der in Schema 5 aufgeführte Prozess dieser Art ist praktisch ohne Belang, vgl. Tabelle 4). Bei letzteren beobachtet man stattdessen Verlust des Alkylradikals R^+ ($\rightarrow\text{MC}_6\text{H}_5\text{CO}_2^+$), einen Prozess also, der bei den freien Estern nicht auftritt und der folglich unter Beteiligung des Metalls ablaufen sollte; wir schlagen deshalb für das gebildete Fragment-Ion Struktur III vor.



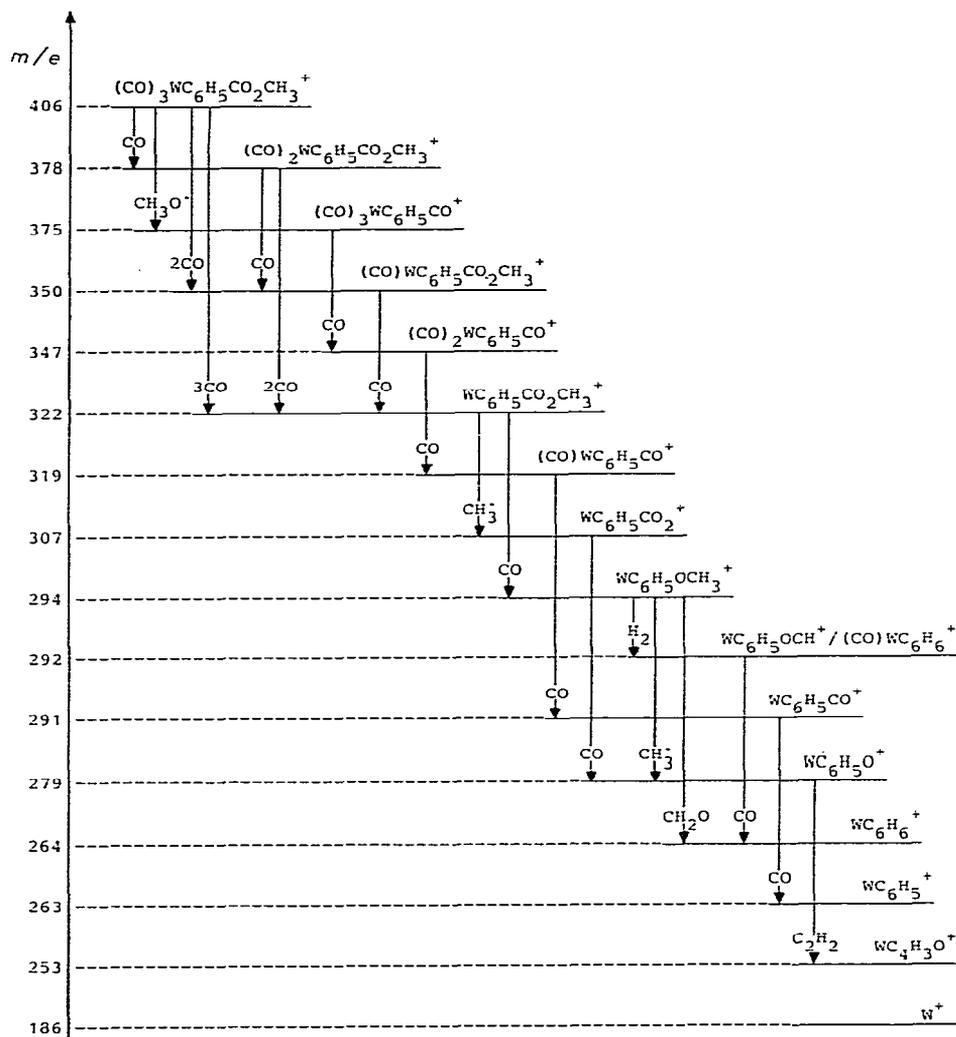
Bei den n-Butylbenzöat-Komplexen erfolgt parallel zum Alkylverlust auch Eliminierung von Buten unter Wasserstoffübertragung, ähnlich wie bei den



SCHEMA 5. Fragmentierung von $(\text{CO})_3\text{CrC}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{CH}_3^+$.

freien Estern. Mechanistische Untersuchungen zu dieser Umlagerung, die ebenso wie die C_4H_9^- -Abspaltung zu den wichtigsten Teilfragmentierungen des Ions $\text{CrC}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{C}_4\text{H}_9^+$ zählt, werden Gegenstand einer nachfolgenden Publikation sein [23]. Im Gegensatz zum freien Liganden findet sich weder bei der Cr- noch bei der W-Verbindung C_4H_7^- -Eliminierung unter doppelter H-Wanderung.

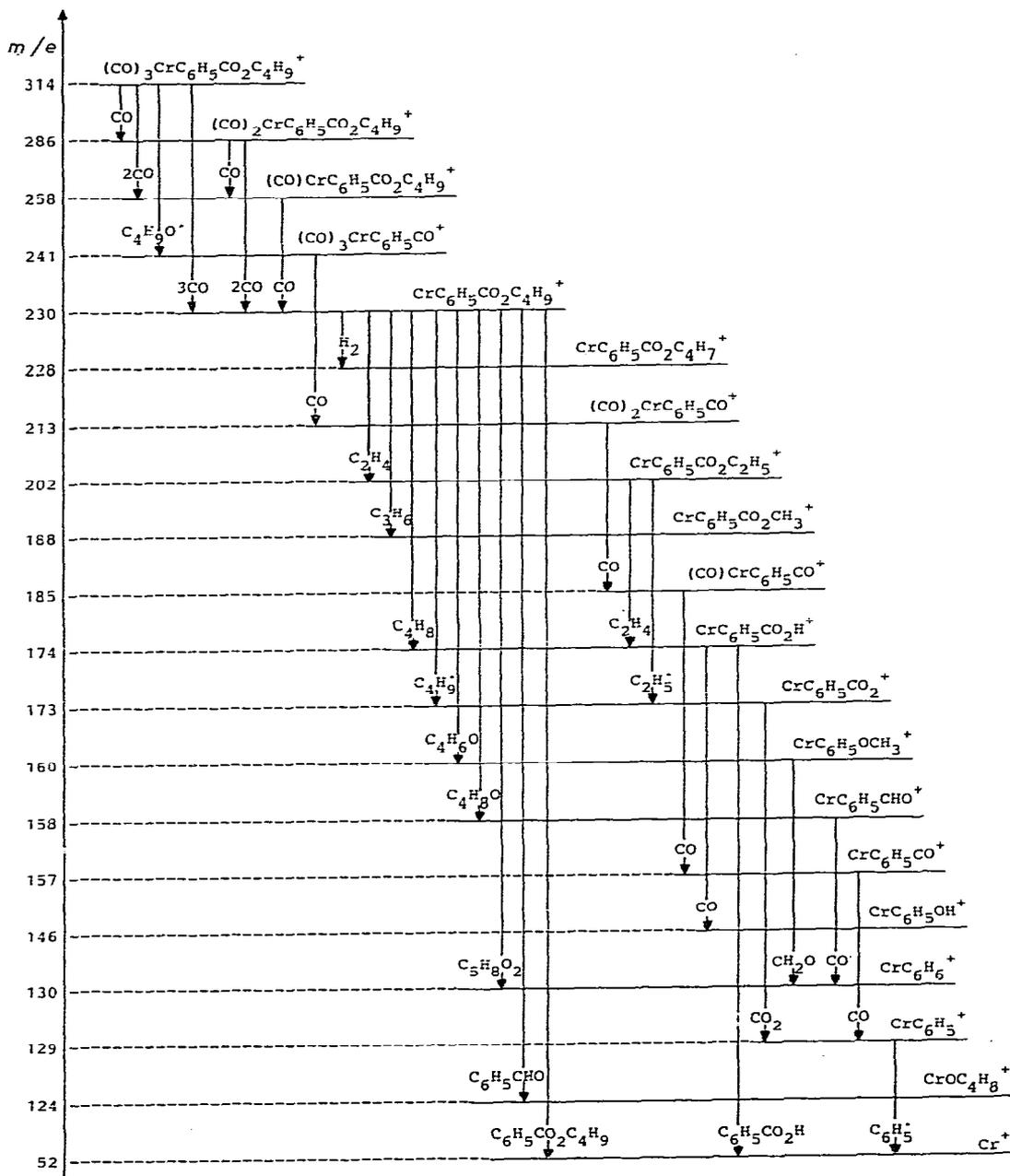
Für die Fragmentierungsunterschiede zwischen den Chrom- und Wolframkomplexen besonders bedeutsam ist die praktisch nur bei letzteren auftretende CO-Eliminierung des Ions $\text{WC}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{R}^+$ unter Umlagerung. Bei der Methylester-Verbindung stellt das entstehende Fragment-Ion $\text{WC}_6\text{H}_5\text{OCH}_3^+$ sogar den Basispeak im Spektrum dar (Tabelle 4). Diese Umlagerungen laufen offensichtlich



SCHEMA 6. Fragmentierung von $(\text{CO})_3\text{WC}_6\text{H}_5\text{-CO}_2\text{CH}_3$.

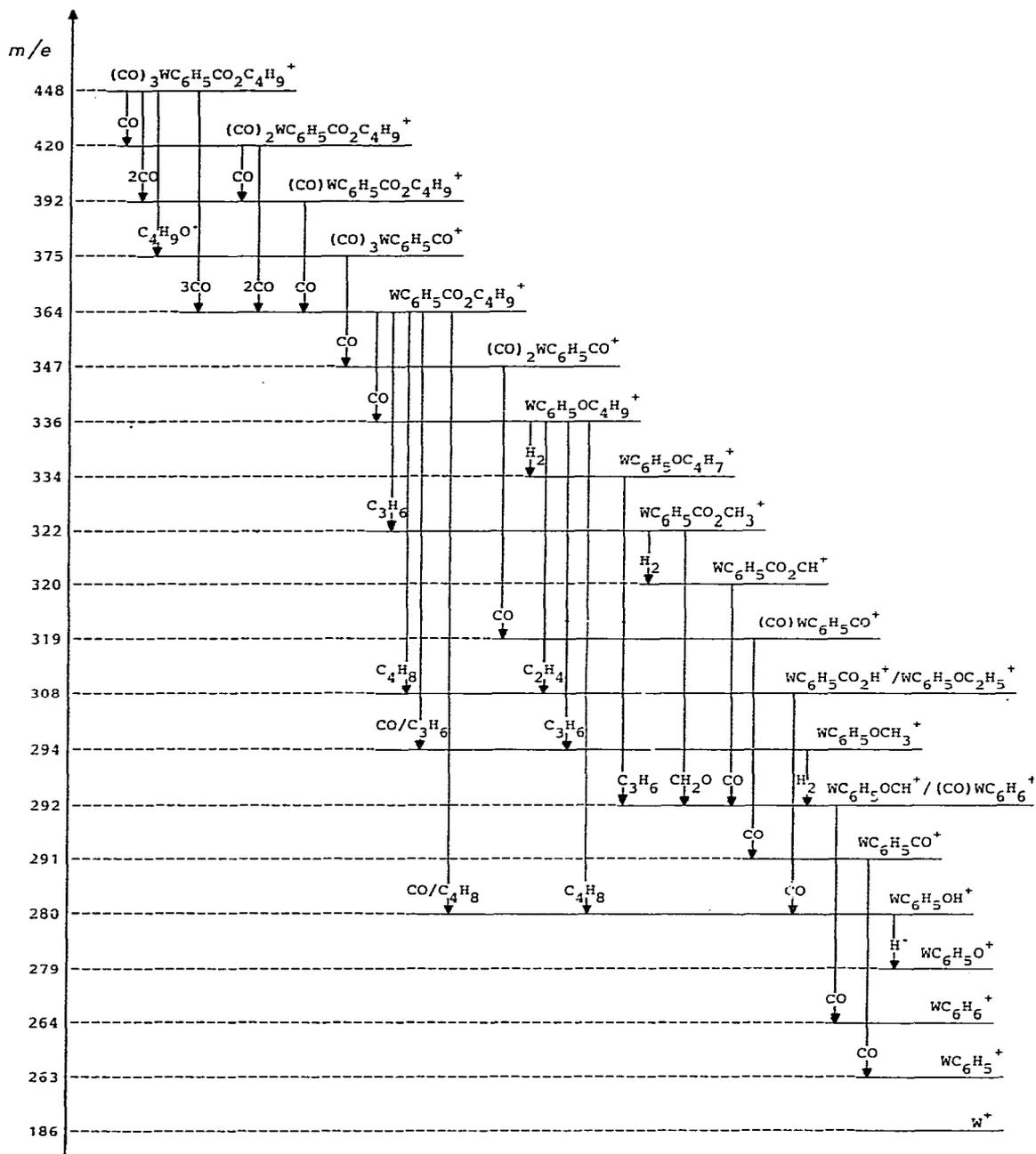
bereits parallel zur Abspaltung der CO-Liganden ab; in den DADI-Spektren * der Molekül-Ionen der W-Komplexe treten auch Übergangssignale für vierfach gekoppelte CO-Eliminierungen auf (in Schema 6 und 8 nicht angegeben). Für den Ablauf dieser Prozesse kommen im wesentlichen zwei mechanistische Alternativen in Betracht. Die CO-Eliminierung innerhalb des π -gebundenen Liganden über einen Dreizentren-Übergangszustand würde ohne Änderung der Koordinationssphäre des Metallatoms zu einem Ion der Struktur IV führen. Diese Möglichkeit sollte auch auf die Cr-Komplexe zutreffen, was nicht der Fall ist. Ausserdem fällt auf, dass die Ionen $\text{WC}_6\text{H}_5\text{OR}^+$ weitaus weniger zur Wasserstoffabspaltung neigen als die aus den $(\text{CO})_3\text{WC}_6\text{H}_5\text{OR}$ -Komplexen gebildeten

* DADI = direct analysis of daughter ions.



SCHEMA 7. Fragmentierung von $(\text{CO})_3\text{CrC}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{C}_4\text{H}_9$.

Ionen gleicher Zusammensetzung, für die Struktur IV sehr wahrscheinlich ist. Eine klare Entscheidung konnte durch CA-Messungen am Beispiel $\text{R} = \text{C}_4\text{H}_9$ getroffen werden. Die CA-Spektren der Ionen $\text{WC}_{10}\text{H}_{14}\text{O}^+$ aus $(\text{CO})_3\text{WC}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{C}_4\text{H}_9$ und $(\text{CO})_3\text{WC}_6\text{H}_5\text{OC}_4\text{H}_9$ sind völlig verschieden (Tabelle 5), so dass ein Ion der Struktur IV als Produkt der CO-Eliminierung des Benzoesäureesterwolfram-Fragments ausscheidet.



SCHEMA 8. Fragmentierung von $(CO)_3Wc_6H_5CO_2C_4H_9$.

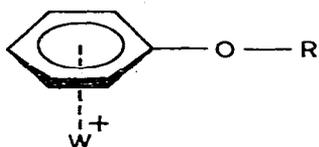
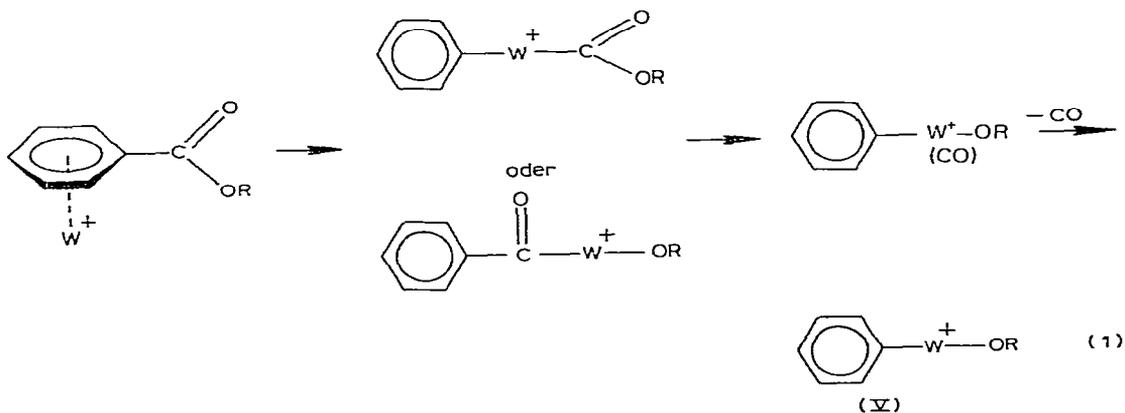


TABELLE 5

CA-SPEKTREN DER IONEN $^{186}\text{W}_{10}\text{H}_{14}\text{O}^+$ (m/e 336) AUS $(\text{CO})_3\text{WC}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{-n-C}_4\text{H}_9$ UND $(\text{CO})_3\text{WC}_6\text{H}_5\text{O-n-C}_4\text{H}_9$

m/e	Ion	Relative Intensität	
		$(\text{CO})_3\text{WC}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{C}_4\text{H}_9$	$(\text{CO})_3\text{WC}_6\text{H}_5\text{OC}_4\text{H}_9$
308	$\text{WC}_6\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5^+$	—	100
307	$\text{WC}_6\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_4^+$	12	—
294	$\text{WC}_6\text{H}_5\text{OCH}_3^+$	6.4	—
280	$\text{WC}_6\text{H}_5\text{OH}^+$	100	—
279	$\text{WC}_6\text{H}_5\text{O}^+$	—	48
262	WC_6H_4^+	6.9	—
252	WC_5H_6^+	13	—

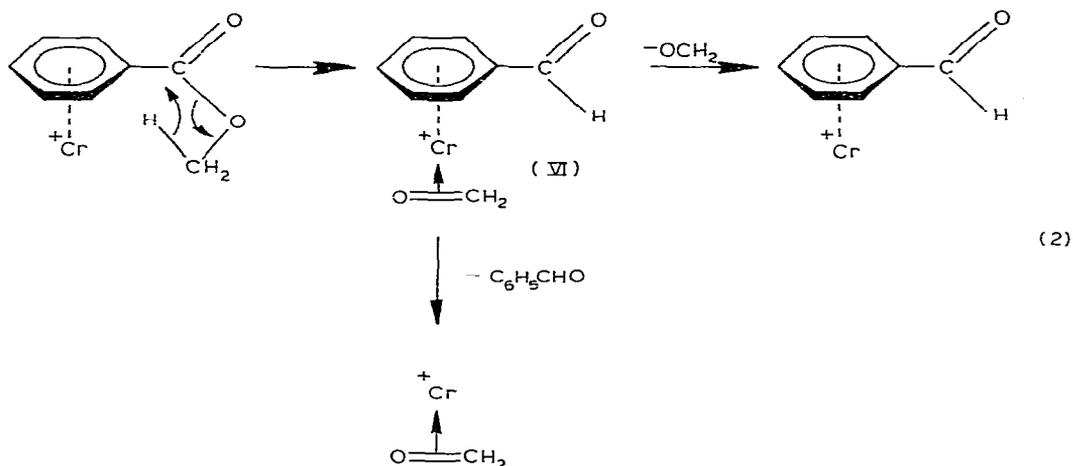
Ein weiterer Weg für die CO-Eliminierung ist in Gl. 1 vorgeschlagen. Er ist mit einer Änderung der Oxidationszahl des W-Atoms von +1 nach +3 verknüpft (dabei wird angenommen, dass die positive Ionenladung vorwiegend auf das Metallatom konzentriert ist [1]). Da ein derartiger Wertigkeitswechsel beim Wolfram gegenüber dem Chrom deutlich bevorzugt ist, wären die betreffenden Unterschiede in den Massenspektren befriedigend erklärt.



Im Falle $\text{R} = \text{C}_4\text{H}_9$ zerfällt das Ion V bevorzugt weiter unter Buten-Eliminierung; das entstehende Fragment " $\text{WC}_6\text{H}_5\text{OH}^+$ " stellt den Basispeak im Spektrum von $(\text{CO})_3\text{WC}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{C}_4\text{H}_9$ dar und ist analog zu V als Phenyl-hydroxowolfram(III)-Ion zu formulieren.

An die Stelle der CO-Eliminierung der W-Komplexe tritt im Falle der Cr-Verbindung ein bereits beschriebener [9], von den Ionen $\text{CrC}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{C}_n\text{H}_{2n+1}^+$ ausgehender Zerfallsprozess, der über ein umgelagertes Ion der wahrscheinlichen Struktur VI alternativ zu den Fragmenten $\text{CrC}_6\text{H}_5\text{CHO}^+$ und $\text{CrOC}_n\text{H}_{2n}^+$ führt (das Beispiel $n = 1$ ist in Gl. 2 wiedergegeben), die allerdings nur relativ geringe Intensitäten erreichen (Tabelle 4). Wie Untersuchungen an deuterierten Verbindungen zeigen, entstammt das übertragene H-Atom spezifisch der α -Position des Alkylrestes [23]. Die Eliminierung der Alkoxygruppen von Estern in Form von Aldehydmolekülen wurde auch bei Ferrocenylcarbonsäureestern [24] und

bei Vanadinkomplexen mit π -gebundenen Cycloheptatrienylcarbonsäureestern [25] beobachtet. Das Ausbleiben der Reaktion bei den Benzoesäureesterwolfram-Komplexen lässt sich auf die höhere Affinität des W-Atoms zum Ethersauerstoff der Estergruppe zurückführen, die sich in der in Gl. 2 beschriebenen Weise auswirkt.



Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass der elektronenstoss-induzierte Zerfall der untersuchten Verbindungen in besonders offenkundiger Weise die Unterschiede verdeutlicht, die in Organometallkomplexen beim Übergang von den leichteren zu den schweren Elementen einer Nebengruppe auftreten können. Für diese Unterschiede ist nicht zuletzt auch die in dieser Reihenfolge zunehmende Metall—Ligand-Bindungsenergie verantwortlich.

Dank

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

Literatur

- 1 J. Müller, *Angew. Chem.*, **84** (1972) 725; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **11** (1972) 653.
- 2 R.E. Winters und R.W. Kiser, *Inorg. Chem.*, **4** (1965) 157.
- 3 A. Foffani, S. Pignataro, B. Cantone und F. Grasso, *Z. Physik. Chem. (Frankfurt)*, **45** (1965) 79.
- 4 S.T. Bond und N.V. Duffy, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **35** (1973) 3241.
- 5 S. Torroni, G. Innorta, A. Foffani und G. Distefano, *J. Organometal. Chem.*, **65** (1974) 209.
- 6 J. Müller and L. D'Or, *J. Organometal. Chem.*, **10** (1967) 313.
- 7 S. Pignataro und F.P. Lossing, *J. Organometal. Chem.*, **10** (1967) 531.
- 8 J. Müller, *J. Organometal. Chem.*, **18** (1969) 321.
- 9 J. Müller und P. Göser, *Chem. Ber.*, **102** (1969) 3314.
- 10 R.B. King, *Appl. Spectry.*, **23** (1969) 537.
- 11 M.M. Bursey, F.E. Tibbetts, III, W.F. Little, M.D. Rausch und G.A. Moser, *Tetrahedron Lett.*, (1969) 3469.
- 12 J. Müller und K. Fenderl, *Chem. Ber.*, **103** (1970) 3128.
- 13 W.P. Anderson, N. Hsu, C.W. Stanger, Jr., und B. Munson, *J. Organometal. Chem.*, **69** (1974) 249.
- 14 Y.S. Nekrasov, V.F. Sizoi, D.V. Zagorevskii und N.I. Vasyukova, *Org. Mass Spectrom.*, **14** (1979) 22.
- 15 R. Davis, M.L. Webb, D.S. Millington und V. Parr, *Org. Mass Spectrom.*, **14** (1979) 289.

- 16 Y.S. Nekrasov und N.I. Vasyukova, *Org. Mass Spectrom.*, 14 (1979) 422.
- 17 W.J.A. Vandenheuvel, R.W. Walker, S.B. Nagelberg und B.R. Willeford, *J. Organometal. Chem.*, 190 (1980) 73.
- 18 C.S. Barnes und J.L. Occolowitz, *Austral. J. Chem.*, 16 (1963) 219.
- 19 F. Meyer und A.G. Harrison, *Can. J. Chem.*, 42 (1964) 2008.
- 20 Z. Pelah, J.M. Wilson, M. Ohashi, H. Budzikiewicz und C. Djerassi, *Tetrahedron*, 19 (1963) 2233.
- 21 J.K. MacLeod und C. Djerassi, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88 (1966) 1840.
- 22 C. Djerassi und C. Fenselau, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87 (1965) 5756.
- 23 J. Müller, G. Krebs und F. Lüdemann, in Vorbereitung.
- 24 D.J. Roberts, Jr., W.F. Little und M.M. Bursey, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 6156.
- 25 J. Müller und B. Mertschenk, *J. Organometal. Chem.*, 34 (1972) 165.