

KOMPLEXKATALYSE

XXII *. ELEKTRONENSTOSS-INDUZIERTER ZERFALL DER DIMEREN η^3 -ALLYLNICKEL(II)-HALOGENIDE $(C_3H_5NiX)_2$ (X = Cl, Br, I)

NORBERT STRANSKY, RAINER HERZSCHUH,

Karl-Marx-Universität Leipzig, Sektion Chemie, DDR-7010 Leipzig, Liebigstrasse 18 (D.D.R.)

JÖRG-PETER GEHRKE und RUDOLF TAUBE

Technische Hochschule "Carl Schorlemmer" Leuna-Merseburg, Sektion Chemie, DDR-4200 Merseburg, Otto-Nuschke-Strasse (D.D.R.)

(Eingegangen den 22. März 1984)

Summary

The EI-mass spectra of the dimeric η^3 -allylnickel(II) halides $(C_3H_5NiX)_2$ (X = Cl, Br, I) were recorded. Besides the successive splitting-off of the C_3H_5 groups and the elimination of C_3H_5X , the formation of NiX_2 leading to $(C_3H_5)_2Ni$ is the predominating fragmentation path. Cleavage of the dimeric structure is observed only in the case where X = I.

Zusammenfassung

Es wurden die EI-Massenspektren der dimeren η^3 -Allylnickel(II)-halogenide $(C_3H_5NiX)_2$ (X = Cl, Br, I) aufgenommen. Neben der sukzessiven Abspaltung der C_3H_5 -Gruppen und der Eliminierung von C_3H_5X ist die Bildung von NiX_2 , die zu $(C_3H_5)_2Ni$ führt, der dominierende Zerfallsweg. Das Aufbrechen der dimeren Struktur wird nur im Fall von X = I beobachtet.

Einleitung

Untersuchungen zum massenspektrometrischen Fragmentierungsverhalten von η^3 -Allylbromo(ligand)nickel(II)-Verbindungen C_3H_5NiBrL (L = RCN, P(OR)₃, PR₃, AsR₃, SbR₃) [1] ergaben als hauptsächlichen Zerfallsweg die Abspaltung des Liganden unter Bildung des dimeren η^3 -Allylnickelbromids, welches den Ausgangspunkt für sekundäre Zerfallsprozesse darstellt. Zur weiteren Klärung dieses Frag-

* Mitteilung. Für XXI siehe Lit. 12.

mentierungsmechanismus haben wir die Massenspektren der dimeren η^3 -Allylnickelhalogenide $(C_3H_5NiX)_2$ ($X = Cl, Br, I$) aufgenommen. Obwohl diese Verbindungen bereits seit den 60er Jahren bekannt sind [2–4] und mittels UV-, IR- und NMR-Spektroskopie untersucht wurden, gibt es in der Literatur keinen Hinweis über deren massenspektrometrisches Fragmentierungsverhalten.

Massenspektrometrische Untersuchungen an halogenverbrückten Allylkomplexen sind bisher nur für das Rhodium(III) und Palladium(II) bekannt [5,6].

Experimentelles

Die Untersuchungen wurden mit einem Varian MAT CH6 Gerät durchgeführt. Messbedingungen: 70 bzw. 14 eV, Emissionsstrom: 30 μA , Ionenbeschleunigungsspannung: 1.4 kV. Quelltemperatur 100–120 °C. Die Verdampfung der Proben erfolgte direkt innerhalb der Ionenquelle. Alle Ionenintensitätsangaben sind auf ^{58}Ni bezogen und hinsichtlich der Isotopenbeiträge von ^{60}Ni , ^{62}Ni und ^{35}Cl , ^{37}Cl bzw. ^{79}Br , ^{81}Br korrigiert. Die η^3 -Allylnickel(II)-halogenide wurden durch oxidative Addition des Allylhalogenides an $Ni^0(COD)_2$ in Ether bei $-10^\circ C$ dargestellt und zur Reinigung aus Ether umkristallisiert [7,8]. Die Reinheit wurde durch Elementaranalyse und den Zersetzungspunkt überprüft.

Ergebnisse und Diskussion

Die Massenspektren der Bis(η^3 -allylnickel(II)-halogenide) sind in Tab. 1 zusammengefasst. Alle drei Verbindungen zeigen einen intensiven Molpeak und ein vergleichbares Fragmentierungsverhalten (vgl. Schema 1). Der dominierende Zerfallsweg ist die Abspaltung von Nickel(II)-halogenid aus dem Molekülion. Die energetische Begünstigung dieses Zerfallsweges wird auch aus den Niedervolt-

SCHEMA 1. Fragmentierungsschema für $(C_3H_5NiX)_2$ ($X = Cl, Br, I$).

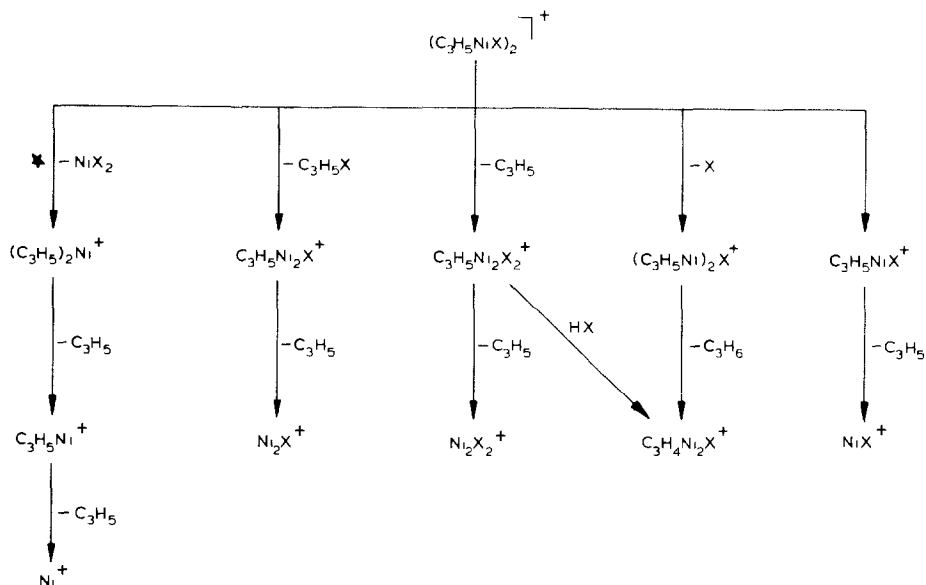


TABELLE 1
 MASSENSPEKTREN VON $(C_3H_5NiX)_2$ ($X = Cl, Br, I$)

Ion	Cl		Br		I	
	m/z	$\% \Sigma_{39}$	m/z	$\% \Sigma_{39}$	m/z	$\% \Sigma_{39}$
$(C_3H_5NiX)_2^+$	268	18.3	356	8.7	452	17.2
$C_3H_5Ni_2X_2^+$	227	1.4	315	2.0	411	5.0
$Ni_2X_2^+$	186	3.1	274	5.7	370	12.3
$C_3H_5Ni_2X^+$	192	1.6	236	1.2	284	3.3
Ni_2X^+	151	5.0	195	7.0	243	11.3
$(C_3H_5)_2Ni^+$	140	25.9	140	17.8	140	9.2
$C_3H_5Ni^+$	58	4.5	58	6.5	58	2.2
$(C_3H_5Ni)_2X^+$	–	–	–	–	325	3.7
$C_3H_4Ni_2X^+$	–	–	235	1.2	283	5.4
$C_3H_5NiX^+$	–	–	–	–	226	0.3
NiX^+	–	–	–	–	185	0.5

TABELLE 2
 VERGLEICH DER INTENSITÄT DES $(C_3H_5)_2Ni^+$ -IONS BEZOGEN AUF $\% \Sigma$ MIT DER BILDUNGSENTHALPIE DER NICKEL(II)-HALOGENIDE NiX_2 IN $kJ mol^{-1}$ [11]³⁹

	Cl	Br	I
$I(C_3H_5)_2Ni^+$	25.9	17.8	9.2
$\Delta_B H(NiX_2)$	306	212	78.4

spektren (14 eV) deutlich, in denen neben dem Molekülion nur $(C_3H_5)_2Ni^+$ auftritt. Im Einklang mit der zunehmenden Bildungsenthalpie der Nickel(II)-halogenide vom Iodid zum Chlorid ist die NiX_2 -Abspaltung beim Bis(η^3 -allylnickel(II)-chlorid) am stärksten ausgeprägt (vgl. Tab. 2). Diese Fragmentierung lässt sich mit der Dismutation der Allylnickelhalogenide unter dem Einfluss von Donorlösungsmitteln entsprechend Reaktionsgleichung 1 vergleichen [9,10].



(D = THF, DMF, H_2O)

Die Allylradikalabspaltung und die Eliminierung von C_3H_5X , die zur Ausbildung einer Ni–Ni-Bindung führen könnte, verläuft beim Iodid leichter als beim Bromid und Chlorid. In gleicher Weise nimmt die Intensität der Ni_2X_2 - bzw. Ni_2X -Fragmente vom Chlorid zum Iodid zu. Beim Bromid und Iodid tritt ausserdem ein Ion der Zusammensetzung $C_3H_4Ni_2X$ auf, das durch Allylradikalabspaltung aus dem Molekülion und anschließende HX-Eliminierung oder durch X-Abspaltung und nachfolgenden Propen-Verlust entstanden sein könnte. Eine Halogenabspaltung vom Molekülion ist beim Iodid zu beobachten, für das auch der Aufbruch der dimeren Struktur gefunden wird. Dieses steht in Einklang mit der in Wasser durch kryoskopische Molmassebestimmung nachgewiesenen Monomerbildung [2] und spricht für eine abnehmende Stärke der Halogenbrückenbindung in der Reihe $Cl > Br > I$.

Literatur

- 1 N. Stransky, R. Herzsuh, J-P Gehrke und R. Taube, *J. Organomet. Chem.*, 270 (1984) 357
- 2 E.O. Fischer und G. Burger, *Chem Ber*, 94 (1961) 2409
- 3 E.O. Fischer und H. Werner, *Z. Chem.*, 2 (1962) 174.
- 4 G. Burger, Dissertation, Munchen, 1962.
- 5 M.S. Lupin und M. Cais, *J. Chem. Soc. A*, (1968) 3095.
- 6 R.B. King, *Org Mass Spectrom.*, 1 (1969) 401.
- 7 U. Birkenstock, M. Bonnemann, B. Bogdanovič, D. Walter und G. Wilke, *Advan. Chem Ser.*, 70 (1968) 250.
- 8 W. Keim, Dissertation, Aachen, 1963
- 9 A.V. Volkov, O.P. Parenago, V.M. Frolov und B.A. Dolgoplosk, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 183 (1968) 1083.
- 10 E.J. Corey, L.S. Hegedus und M.F. Semmelhack, *J. Am. Chem. Soc.*, 90 (1968) 2417.
- 11 *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 63. Ed., CRC Press Inc., Boca Raton, Florida 1982/83
- 12 K. Seyferth und R. Taube, *J. Mol. Catal*, im Druck.