

ÜBERGANGSMETALL–METHYLEN-KOMPLEXE

XLVII *. ELEKTRONENSTOSS-INDUZIERTE ALKAN-ELIMINIERUNG BEI μ -METHYLEN-KOMPLEXEN VON COBALT UND RHODIUM

KLAUS K. MAYER*, ERICH FISCHER,

Naturwissenschaftliche Fakultät IV, Chemie und Pharmazie, Universität Regensburg, Universitätsstr. 31, D-8400 Regensburg 1 (Deutschland)

CHRISTINE BAUER und WOLFGANG A. HERRMANN*

Institut für Anorganische Chemie der Johann Wolfgang Goethe-Universität, Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main (Deutschland)

(Eingegangen den 4. August 1983)

Summary

The electron impact decomposition pathways of typical μ -methylene complexes of the general composition $(\mu\text{-CRR}')[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{M}(\text{CO})]_2$ (1–6, 8, 9; Me = CH₃; M = Co, Rh) and of the compound $(\mu\text{-CH}_2)[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Rh}(\text{CO})]_2$ (7) have been elucidated by high resolution measurements, analysis of metastable transitions and ²H labelling. In striking contrast to the previously investigated analogous cyclopentadienyl derivatives, facile loss of the alkylidene bridge CRR', predominantly as saturated alkane H₂CRR', is a typical property of these particular dimetallacyclopropane-type molecules. As a rule, alkane elimination occurs after loss of the first carbon monoxide ligand. This process also dominates the thermolytic degradation sequence of compounds 1–6, 8, 9 and is in accord with double C₅(CH₃)₅-to-CRR' hydrogen transfer as shown by labelling experiments.

Zusammenfassung

Die elektronenstoss-induzierten Fragmentierungsrouten typischer μ -Methylen-Komplexe der allgemeinen Zusammensetzung $(\mu\text{-CRR}')[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{M}(\text{CO})]_2$ (1–6, 8, 9; Me = CH₃; M = Co, Rh) und der Verbindung $(\mu\text{-CH}_2)[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Rh}(\text{CO})]_2$ (7) wurden mithilfe hochauflösender Messungen, Analyse metastabiler Übergänge sowie ²H-Markierung untersucht. In auffälligem Gegensatz zu den früher untersuchten analogen Cyclopentadienyl-Derivaten ist hier der Verlust

* XLVI. Mitteilung; Ref. 1.

der Alkyliden-Brücke CRR' vorwiegend als gesättigtes Alkan H₂CRR' eine typische Eigenschaft dieser speziellen Dimetallacyclopropane. Die Alkan-Eliminierung kommt in der Regel erst nach dem Verlust der ersten Carbonyl-Gruppe zum Zuge. Dieser Spaltprozess dominiert auch den thermolytischen Abbau der Verbindungen 1–6, 8, 9 und wird im Einklang mit Markierungsexperimenten als zweifacher H-Transfer von den C₅Me₅-Gruppen auf die Carben-Brücke interpretiert.

Einleitung

In vorangegangenen Veröffentlichungen dieser Reihe haben wir über die Anwendungsbreite eines neuen und einfachen Synthesepinzips für μ -Alkyliden-Komplexe berichtet und dabei die Verbindungen 1–9 beschrieben [1–12]. Anknüpfend an eine frühere Arbeit [13] wurden diese Komplexe auch massenspektrometrisch eingehend charakterisiert und einem Vergleich ihres elektronenstoss-induzierten Fragmentierungsverhalten mit jenem der analogen Cyclopentadienyl-Verbindungen zugeführt. Besonderes Interesse galt dabei dem Schicksal der brückengebundenen Alkyliden-Liganden, die sich auch thermisch abspalten lassen und dabei konstitutionsabhängig gesättigte Alkane sowie Kuppelungs- und Isomerisierungsprodukte (Olefine) ergeben [14]. Bei der Auswahl der Schlüsselverbindungen haben wir uns auf die Komplexe 1a–1e, 2a–2l und 3–9 beschränkt; von den Cobalt-Derivaten 1a, 1e sowie von den Rhodium-Verbindungen 2a, 2c, 2g (C₂H₅ statt CH₃) und 4b (Br statt Cl) sind die Kristall- und Molekülstrukturen bekannt [2,3,7–12,15].

Ergebnisse und Diskussion

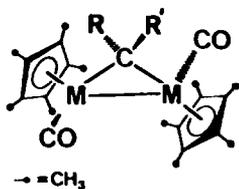
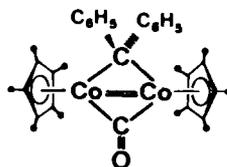
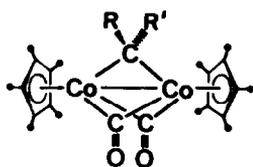
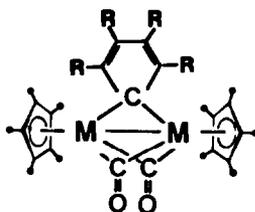
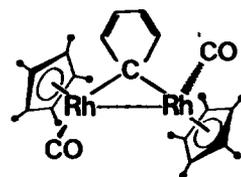
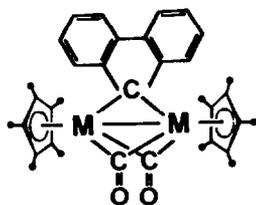
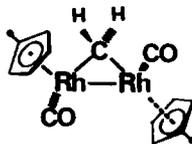
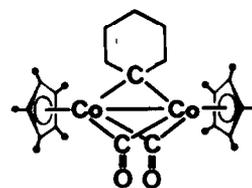
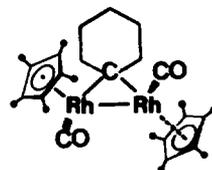
Von den Verbindungen 1–9 wurden Elektronenstossmassenspektren (EI-MS) bei 70 und nom. 12 eV aufgenommen (Tab. 1). Alle beschriebenen Fragmentierungsschritte wurden an metastabilen Ionen im 1. und 2. feldfreien Raum (FFR) eines doppelfokussierenden Massenspektrometers umgekehrter Nier-Johnson-Geometrie untersucht. Die elementare Zusammensetzung der Ionen wurde, soweit es ihre Intensitäten erlaubten, mittels Hochauflösung bestimmt (70 eV; peak-matching).

Die Molekülionen aller untersuchten Komplexe verlieren schrittweise die metallgebundenen Carbonylgruppen und ähneln diesbezüglich den analogen Komplexen mit unsubstituierten C₅H₅-Liganden [13] sowie Komplexen mit terminalen Carben-Liganden [16,17]. Die Festigung der Metall-CO-Bindungen nach Abspaltung der ersten CO-Einheit eröffnet den entsprechenden Cobalt- bzw. Rhodium-haltigen Fragment-Ionen mehrere konkurrierende Folgeschritte. Neben dem Verlust der zweiten CO-Gruppe erfolgen Abbaureaktionen, die empfindlich von der Natur der Alkyliden-Brücken abhängen; hierauf soll nachfolgend näher eingegangen werden.

1. Komplexe mit einer alkylsubstituierten Alkyliden-Brücke

Die Molekülionen (M^+) der μ -Methylen-Komplexe 1a und 2a verlieren im ersten Fragmentierungsschritt eine Carbonyl-Gruppe. Der Einbau kleiner Alkylreste in die Carben-Brücke zieht bei den Derivaten 2a, 2e die Abspaltung des gesamten Kohlenwasserstoff-Fragments als Olefin (Propen, C₃H₆, bei 2d und 2e) nach sich (Fig. 1–5). Dieser Spaltprozess setzt teils schon bei den Molekülionen ein. Von den

SCHEMA 1

**1a,d** (M=Co)**2a-l** (M=Rh)**1e****1b,c****3** (M=Co, R=H)**4b** (M=Rh, R=Cl)**4a****5** (M=Co)**6** (M=Rh)**7****8****9**

	a	b	c	d	e
R	H	H	CO ₂ C ₂ H ₅	H	C ₆ H ₅
R'	H	CO ₂ C ₂ H ₅	CO ₂ C ₂ H ₅	CF ₃	C ₆ H ₅

	a	b	c	d	e	f	g	h	i	k	l
R	H	D	H	H	CH ₃	H	CO ₂ CH ₃	COCH ₃	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅
R'	H	D	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	CO ₂ C ₂ H ₅	CO ₂ CH ₃	CO ₂ C ₂ H ₅	CF ₃	C ₆ H ₅	

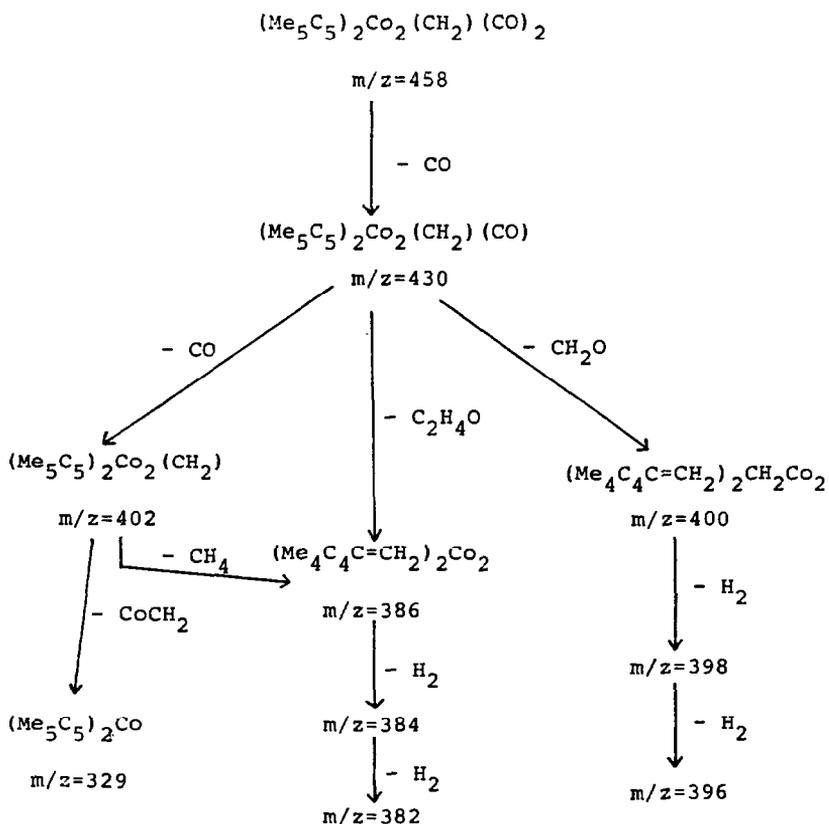


Fig. 1. Zerfallsschema des μ -Methylen-Komplexes 1a (M = Co).

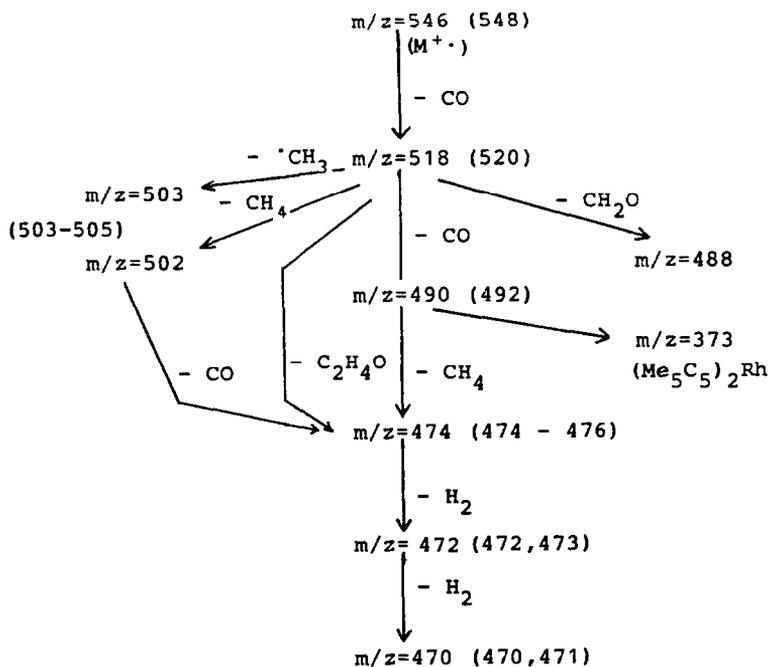
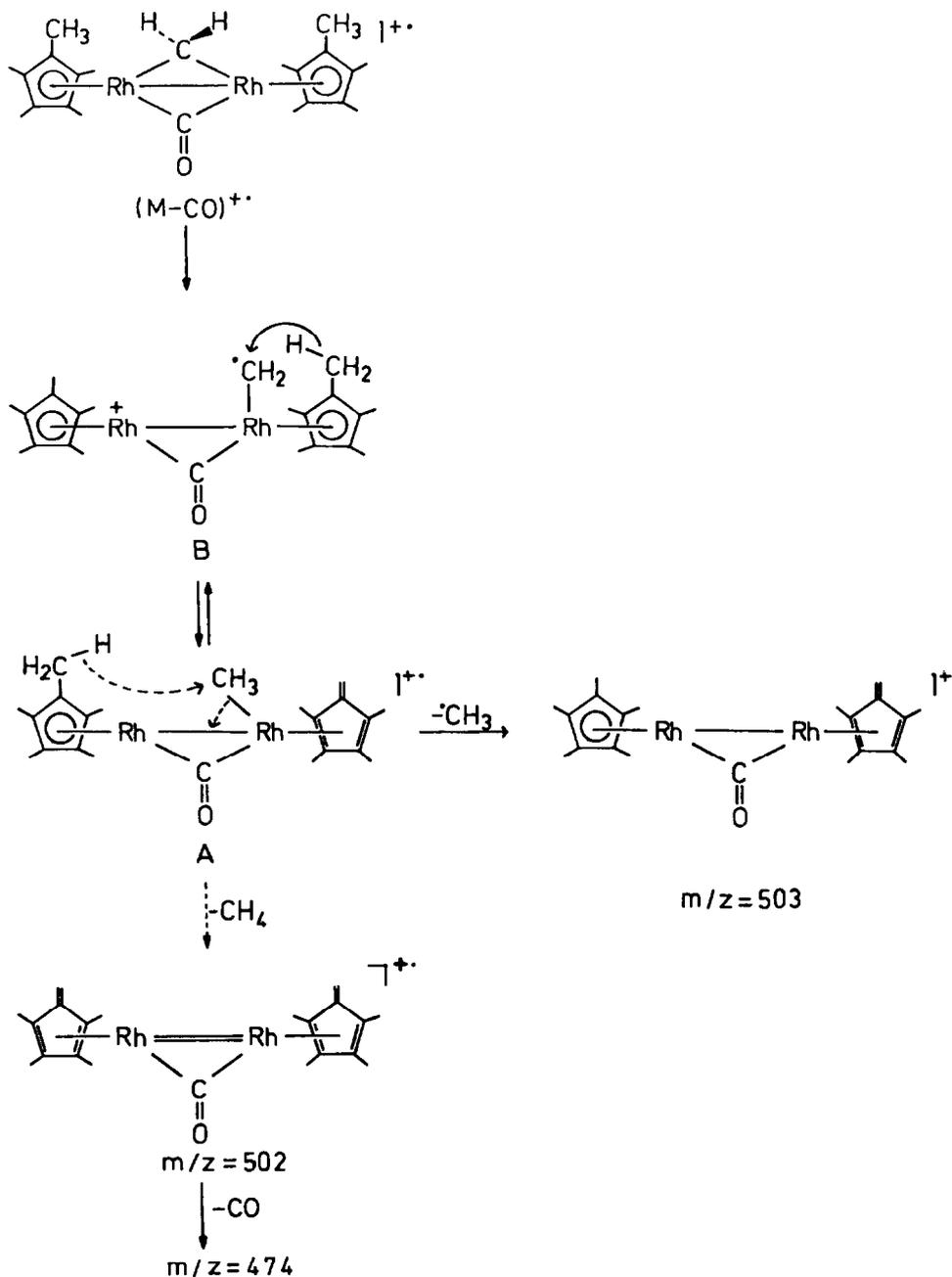


Fig. 2. Zerfallsschema des μ -Methylen-Komplexes 2a (M = Rh). Die Zahlen in Klammern beziehen sich auf das Dideutero-Derivat 2b.

SCHEMA 2. Interpretationsvorschlag für die massenspektrometrische Methan-Abspaltung aus dem μ -Methylen-Komplex 2a.



Ionen $[M - CO]^+$ nehmen mehrere Konkurrenz-Reaktionen ihren Ausgang: Wie die Beispiele **1a** und **2a,2b** illustrieren (Fig. 1 bzw. 2), tritt Abspaltung des Bruchstücks der Summenformel CH_2O ein; diesem Schritt ist bei der Cobalt-Verbindung **1a** der zweimalige Verlust von H_2 nachgeschaltet ($m/z = 398$ bzw. 396). Besonders interessant ist die Abspaltung von C_2H_4O ($-CO$, $-CH_4$) aus dem Ion $[M - CO]^+$ zu charakteristischen Schlüsselionen (**1a**: $m/z = 386$; **2a**: $m/z = 474$) mit anschließendem Verlust zweier H_2 -Moleküle zu weiteren Schlüsselionen (**1a**: $m/z = 382$; **2a**: $m/z = 470$). Die Abspaltung von C_2H_4O kann sowohl gekoppelt als auch zweistufig ablaufen; für letzteren Schritt spricht das Auftreten der Ionen $[(C_5Me_5)_2M_2(CH_2)]^+$ ($m/z = 402$ bzw. 490). Auf dieser Stufe tritt eine weitere Reaktionsverzweigung ein: (a) Eliminierung von Methan, (b) Abspaltung von $[MCH_2]$ zu den Ionen

TABELLE 1

AUSZUG AUS DEN EI-MASSENSPEKTREN DER VERBINDUNGEN 1–7 (m/z , 70/12 nom. eV; % rel. Int.) (^{13}C -korrigiert)

1a :	458(1/4) M^+ ; 430(26/80); 400(4/-); 398(6/-); 396(14/-); 386(100/100); 384(5/-); 382(14/-); 380(15/-); 372(19/-); 329(17/-).
1b :	530(0.5/0.5) M^+ ; 502(32/100); 474(28/93); 430(9/23); 417(13/26); 387(30/29); 386(100/100); 372(26/24); 329(19/22).
1c :	602(0.5/0.5) M^+ ; 574(53/100); 546(49/25); 502(1/5); 501(15/9); 474(100/82); 430(13/-); 417(22/-); 386(71/16); 372(22/-); 329(18/1).
1d :	526(1/1) M^+ ; 498(7/16); 470(29/100); 426(100/89); 386(27/1); 329(40/11).
1e :	582(42/100) M^+ ; 554(18/37); 420(20/7); 386(62/48); 359(100/26); 329(3/-).
2a :	546(7/33) M^+ ; 518(58/100); 503(4/3); 502(4/4); 490(1/3); 474(94/41); 470(100/3); 373(9/-).
2c :	560(9/16) M^+ ; 532(8/100); 504(16/37); 502(10/21); 474(36/53); 470(20/18); 373(100/15).
2d :	574(10/100) M^+ ; 546(8/67); 518(3/20); 517(5/14); 516(14/45); 504(11/80); 502(11/46); 474(42/25); 470(27/1); 373(100/2).
2e :	574(8/56) M^+ ; 546(14/100); 532(1/3); 518(3/14); 517(6/11); 516(15/41); 504(13/55); 502(12/38); 474(67/28); 470(40/1); 373(100/6).
2f :	618(17/31) M^+ ; 590(56/100); 562(26/72); 544(7/1); 518(33/10); 516(5/1); 503(8/-); 502(7/6); 490(2/-); 474(100/37); 472(10/5); 470(54/13); 373(17/2).
2g :	662(7/12) M^+ ; 634(75/100); 606(48/41); 576(18/14); 575(10/-); 548(52/19); 544(6/2); 518(16/5); 503(11/1); 502(5/2); 474(39/6); 472(7/1); 470(32/2); 373(100/16).
2h :	688(0.5/1) M^+ ; 660(47/100); 632(45/86); 576(58/39); 532(20/14); 531(9/4); 503(16/-); 474(45/1); 470(46/-); 373(100/-).
2i :	614(16/40) M^+ ; 586(41/100); 558(100/92); 518(15/8); 514(63/1); 496(12/1); 474(25/0.5); 470(43/-); 373(4/-).
2k :	698(-/-) M^+ ; 670(44/100); 642(47/69); 504(9/-); 503(7/-); 502(23/0.5); 501(17/-); 474(100/72); 472(17/8); 470(57/10); 403(15/-); 373(13/-). M^+ : 698(FD).
2l :	699(-/-) M^+ ; 671(66/100); 643(62/71); 504(8/-); 503(9/-); 502(25/1); 501(13/-); 474(100); 472(18/6); 470(76/13); 404(16/-); 373(18/-). M^+ : 699(FD).
3 :	508(0.5/0.5) M^+ ; 480(35/66); 452(100/100); 386(85/21); 329(6/-); 328(19/0.5); 316(24/1); 259(80/15).
4a :	596(7/19) M^+ ; 568(36/98); 540(61/100); 538(12/9); 536(10/1); 474(53/37); 472(10/4); 470(31/6); 402(6/-); 401(7/-); 400(11/-); 373(14/0.5); 303(100/2).
4b :	732(1) M^+ (^{35}Cl); 704(12); 676(13); 405(100)[$C_{15}H_{17}^{35}Cl_3Rh$]; 373(9).
5 :	608(1/1) M^+ ; 580(50/100); 552(81/44); 418(8/-); 417(11/-); 416(18/-); 386(100/24); 359(24/1); 329(8/-).
6 :	696(-/-) M^+ ; 668(43/100); 640(6/10); 502(13/1); 501(8/-); 474(100/56); 472(11/2); 470(55/2); 403(6/-); 373(3/-). M^+ : 696(FD).
7 :	434(27/32) M^+ ; 406(25/61); 391(3/1); 390(6/17); 378(2/11); 376(8/2); 362(100/100); 346(10/-); 261(45/6); 218(26/-).

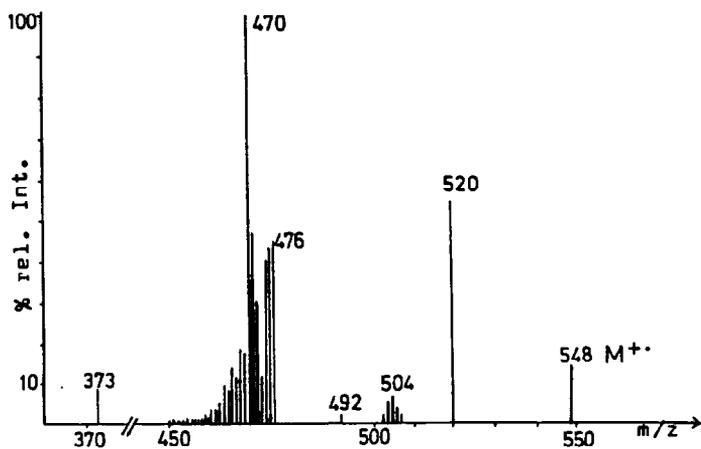
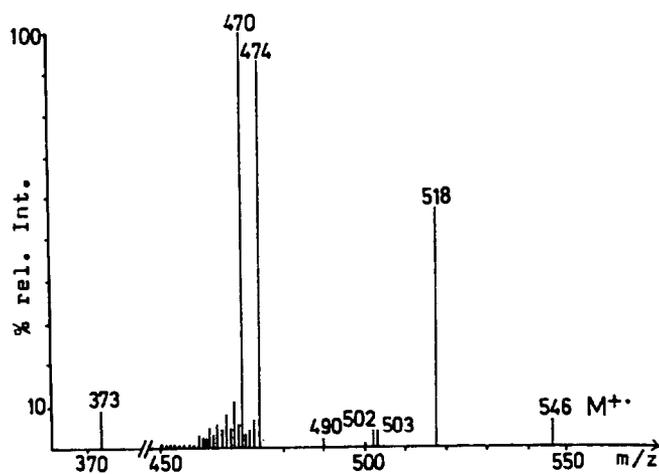
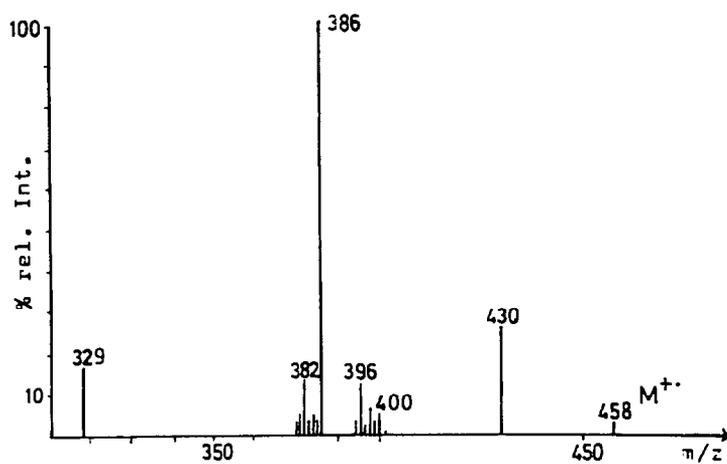


Fig. 3. EI-Massenspektren der μ -Methylen-Komplexe 1a (oben; M = Co) und 2a (Mitte; M = Rh) sowie des μ -Dideuteromethylen-Komplexes 2b (unten; M = Rh).

$[(C_5Me_5)_2M]^+$ ($m/z = 329$ bzw. 373). Einen Versuch zur mechanistischen Interpretation für die Methan-Abspaltung unternimmt Schema 2. Hiernach erfolgt zunächst ein Rh–C-Bindungsbruch unter Bildung einer radikalischen Rh–CH₂-Gruppierung, die nach H-Übertragung von einer Methylgruppe des Pentamethylcyclopentadienyl-Ringes als CH₃-Gruppe abgesättigt wird; dabei wandelt sich der substituierte, um ein H-Atom verarmte, wahrscheinlich immer noch π -gebundene Cyclopentadienylring in ein komplexiertes Fulven-System um. Für solche Umwandlungsreaktionen ($MC_5Me_5 \rightarrow MC_5Me_4CH_2$) gibt es präparative Beispiele [18–20]. Nach nochmaliger Übertragung eines Wasserstoffatoms von einer CH₃-Gruppe des noch intakten Pentamethylcyclopentadienyl-Ringes auf die metallgebundene CH₃-Gruppe erfolgt Methan-Abspaltung. Hiermit in Übereinstimmung ist bei **2a** ausgehend vom Ion $[M - CO]^+$ die Abspaltung eines $\cdot CH_3$ -Radikals nachweisbar ($m/z = 503$).

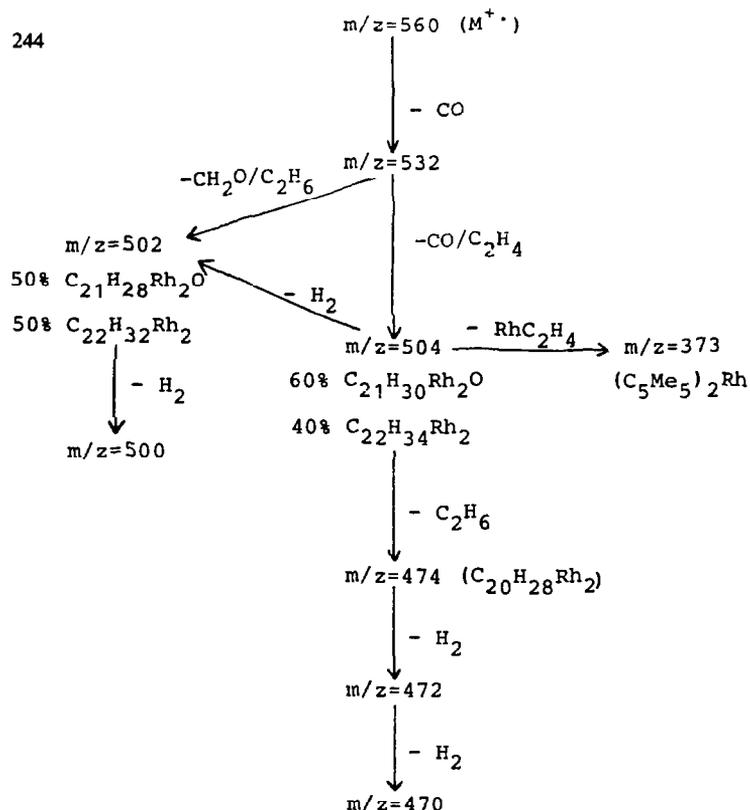
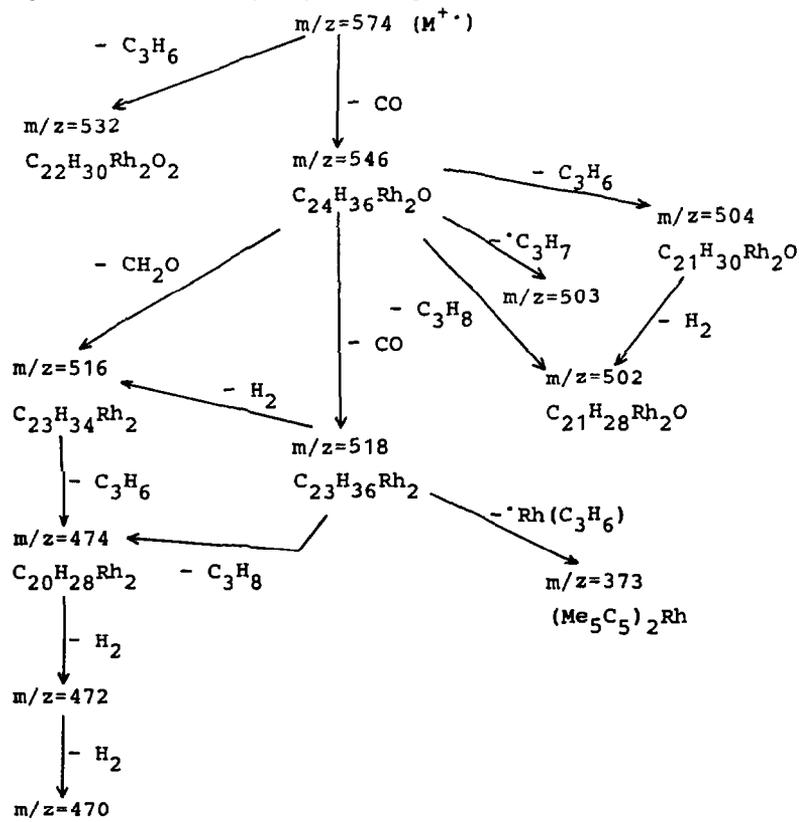
Beim μ -Dideuteromethylen-Komplex **2b** erfolgt eine komplizierte Aufspaltung der Signale bei $m/z = 502$ und 503 bzw. $m/z = 470$ – 474 (vgl. Fig. 3). Dem Verlust von $\cdot CH_3/CH_4$ bzw. $CO + CH_4$ aus $[M - CO]^+$ muss also ein Austausch der D-Atome des μ -Methylen-Liganden mit den H-Atomen der C₅Me₅-Liganden vorausgehen. Das Auftreten intensiver Ionen bei $m/z = 474, 475, 476$ belegt die Eliminierung von CH₄, CH₃D und CH₂D₂ aus $[M - 2CO]^+$. Dieser Befund spricht für ein partielles scrambling der Ringmethyl- und μ -Methylen-Wasserstoffatome vor Eintritt der Fragmentierung. Für μ -Methylen-Komplexe des hier besprochenen Typs ist zumindest der säure-induzierte H/D-Austausch [21,22] realisierbar, der bei Hydrido(methylen)-Komplexen auch ohne Säurezusatz rasch zum Gleichgewicht führt [23].

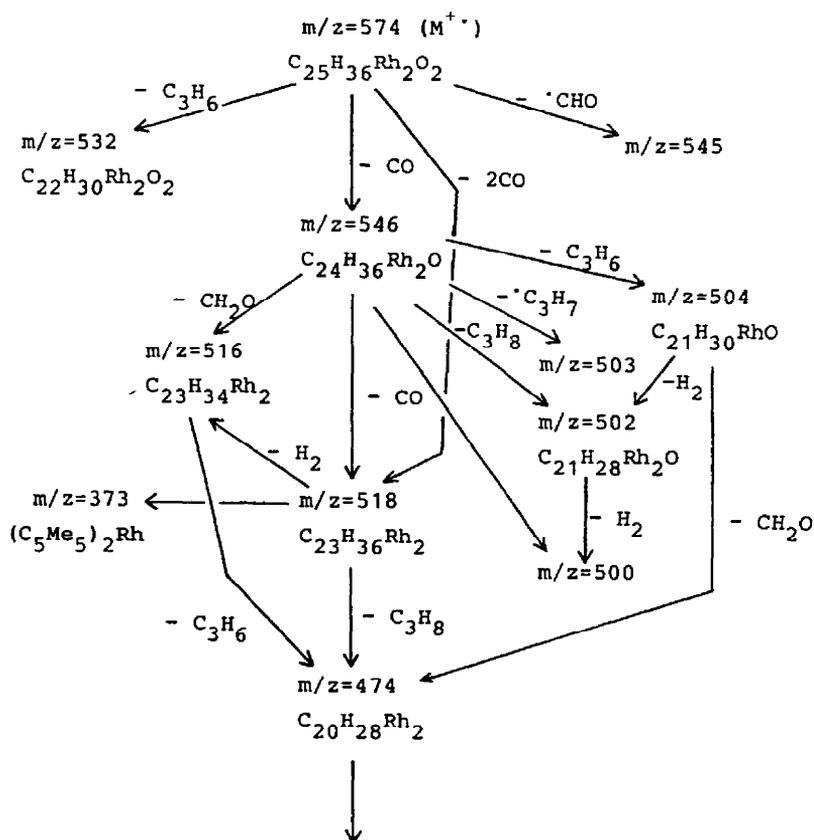
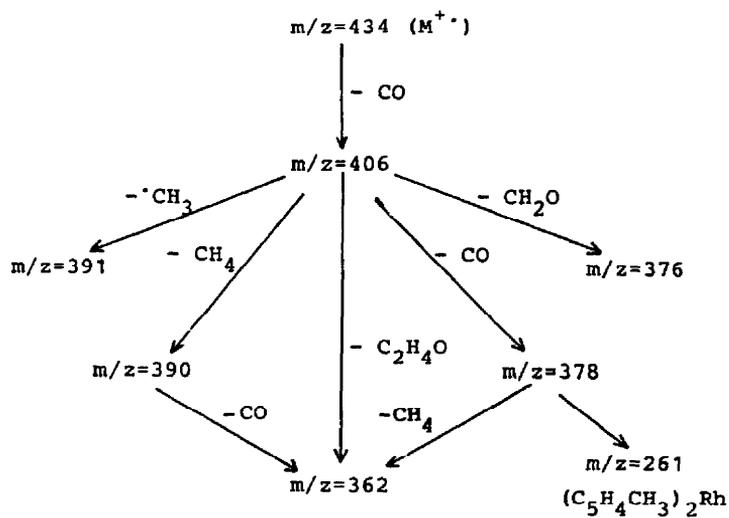
Das Fragmentierungsverhalten von **2c** ist dem des Grundkörpers **2a** vergleichbar (Fig. 4). Vom Ion $[M - CO]^+$ ausgehend tritt Reaktionsverzweigung unter Abspaltung von CH₂O bzw. C₂H₆ und CO bzw. C₂H₄ ein. Aus $[M - 2CO]^+$ wird analog zum CH₄-Verlust Ethan eliminiert (vgl. Schema 1). Der Verlust eines Ethyl-Radikals ist hier nicht nachweisbar.

Auch die Spektren von **2d** und **2e** sind sehr ähnlich. In beiden Fällen verlieren die Molekülionen ein C₃H₆-Fragment, sehr wahrscheinlich Propen; dieses Spaltprodukt dominiert auch bei der Thermolyse von **2d** und **2e** [14]. Auf der Stufe $[M - CO]^+$ beginnen mehrere Fragmentierungsfolgen (vgl. Fig. 5, 6): Abspaltung von C₃H₆, $\cdot C_3H_7$ und C₃H₈ neben CH₂O- und CO-Verlust. $[M - 2CO]^+$ geht unter Propan-Abgabe zum Schlüsselion bei $m/z = 474$ über. Die Zerfallsschemata von **2d** und **2e** liefern abermals gute Argumente für eine stufenweise H-Übertragung aus den Methylgruppen der Cyclopentadienyl-Ringe auf die Alkyliden-Brücken.

Zur Stützung des in Schema 2 postulierten H-Übertragungsmechanismus wurde auch die Verbindung **7** untersucht, die jeweils nur eine Methyl-Gruppe an den Ringliganden trägt (Fig. 7). Auch hier ist die Freisetzung von CO und CH₄ aus dem Ion $[M - CO]^+$ unter Bildung des analogen Schlüsselions bei $m/z = 362$ (entspr. $m/z = 474$) zu beobachten, was auf Übertragung je eines H-Atoms aus den beiden CH₃-Gruppen zurückgeführt werden kann*. Von diesem Ion aus erfolgt die H₂-Abspaltung erwartungsgemäss in nur mehr untergeordnetem Masse. Für die in Schema

* Solange das unsymmetrisch substituierte Derivat $(\eta^5-C_5Me_5)(CO)Rh-CH_2-Rh(CO)(\eta^5-C_5H_5)$ nicht zugänglich ist, bleibt ein schlüssiger Beweis des H-Transfermechanismus bei den symmetrischen $(\eta^5-C_5Me_5)_2$ -Komplexen aus. Beide auf die μ -Methylengruppen übertragenen H-Atome können grundsätzlich auch nur einem der C₅Me₅-Liganden entstammen.

Fig. 4. Zerfallsschema des μ -Ethylen-Komplexes 2c (M = Rh).

Fig. 6. Zerfallsschema des μ -Propylid-2-en-Komplexes 2e ($M = Rh$).Fig. 7. Zerfallsschema des μ -Methylen-Komplexes 7 ($M = Rh$).

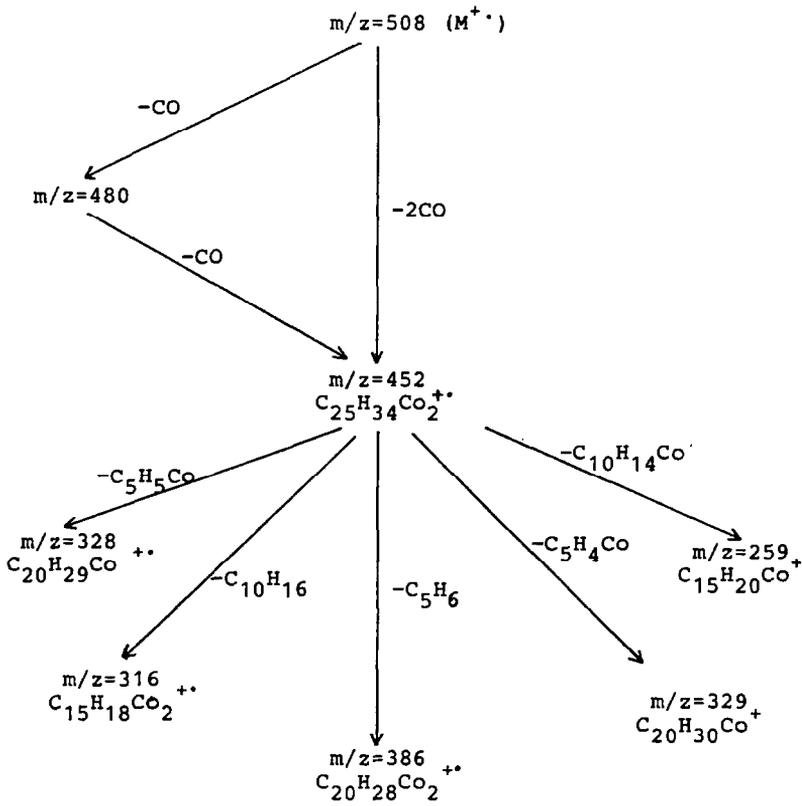


Fig. 8. Zerfallsschema des Cyclopentadienyliden-Komplexes 3 (M = Co).

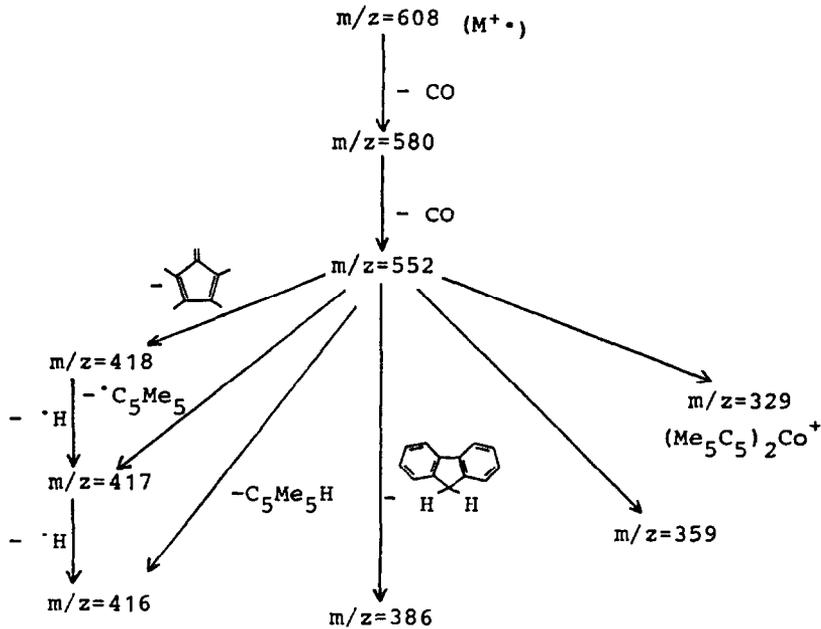


Fig. 9. Zerfallsschema des Fluorenyliden-Komplexes 5 (M = Co).

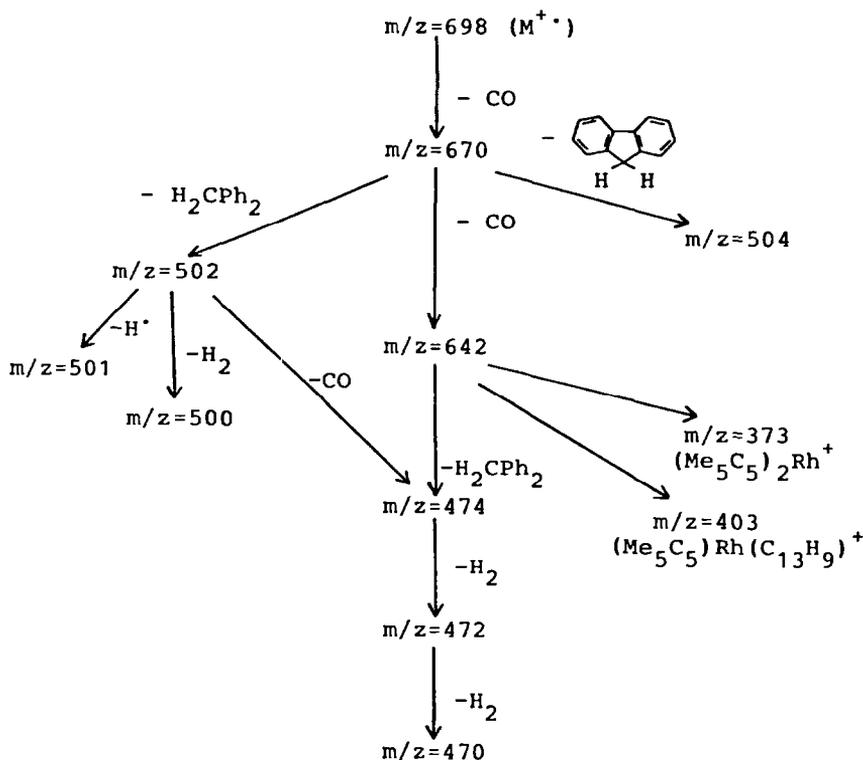


Fig. 10. Zerfallsschema des Diphenylmethylen-Komplexes **2k** ($M = \text{Rh}$).

(Fig. 9). Nach Erreichen von $[M - 2\text{CO}]^+$ tritt Reaktionsverzweigung ein, wobei die Bruchstücke $[M\text{-Fluorenylidene}]$, $[\text{MC}_5\text{Me}_4\text{CH}_2]$ und Fluoren eliminiert werden. Ein vergleichbares Fragmentierungsverhalten zeigen auch die Verbindungen **1e** und **2k, 2l** (letztere sind streng analog). **1e** eliminiert nach Verlust von CO und nach doppelter H-Übertragung Diphenylmethan; zusätzlich tritt, mit einer Umwandlung der Diphenylcarben-Brücke in einen Fluorenylidene-Liganden einhergehend, Verlust von $(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{CoH}$ ein.

Die gleichen Fragmentierungen findet man bei den Rhodium-Komplexen **2k, 2l**

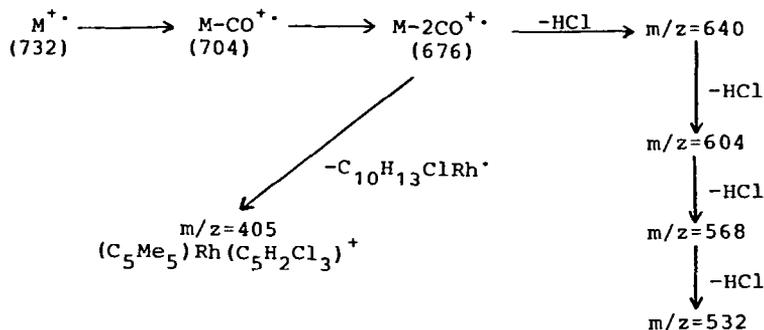


Fig. 11. Zerfallsschema der Verbindung **4b** ($M = \text{Rh}$).

(Fig. 10). Zusätzlich erfolgt hier vom Ion $[M - CO]^+$ aus Abspaltung von Fluoren ($m/z = 504$) bzw. von Diphenylmethan ($m/z = 502$). Auch das μ -Tetrachlorcyclopentadienyliden-Derivat **4b** ($M = Rh$) lässt sich in dieses Fragmentierungsschema einordnen (Fig. 11): Beginnend bei $[M - 2CO]^+$ werden vier HCl-Moleküle abgespalten. Ferner tritt offensichtlich ein Cl/H-Austausch zwischen der Alkylden-Brücke und den Methylgruppen der Ringe ein. Nach einer den unsubstituierten Cyclopentadienyliden-Komplexen analogen Umwandlung erfolgt sowohl die Abspaltung von $C_5Cl_4Rh^+$ ($\rightarrow m/z = 373$) als auch von $C_{10}H_{13}ClRh^+$ zu $[(C_5Me_5)Rh(C_5H_2Cl_3)]^+$.

III. Komplexe mit Alkoxy-carbonyl-Gruppen in der Methylen-Brücke

Das Fragmentierungsverhalten dieser Verbindungen ist in den Grundzügen analog zu jenem der entsprechenden Cyclopentadienyl-Komplexe, die bereits früher eingehend diskutiert wurden [13]. Die Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden sind Ursache zusätzlicher neuer Fragmentierungen (Fig. 12,13). Die Molekulationen der Essig- und Malonester-Derivate **2f** bzw. **2g** ($M = Rh$) verlieren zunächst CO und eröffnen auf der Stufe $[M - CO]^+$ eine Reihe weiterer Abspaltungsmöglichkeiten: (a) Verlust eines Radikals $[\cdot CHR_2]$ und der gesättigten Spezies CH_2R_2 nach Aufnahme von einem bzw. zwei H-Atomen; (b) die Eliminierung des zweiten CO-Liganden zu $[M - 2CO]^+$; (c) bei **2f** die Abspaltung von Ethanol. Ausgehend von $[M - 2CO]^+$ tritt bei **2h** ein übersichtlicher Zerfall zum Schlüsselion bei $m/z = 474$ ein ($-C_4H_8, -CO_2, -(CH_3)_2C=O$) wie auch Abspaltung des gesamten Liganden nach doppelter H-Übertragung. Bei **2f** ist die Bildung des Schlüsselions komplexer (Verlust von $CH_3CO_2C_2H_5$ bzw. zweimal C_2H_4O) und kann auch schon von der Stufe $[M - CO]^+$ aus erfolgen. Jedenfalls ist ein vorhergehender doppelter H-Transfer von den CH_3 -Gruppen der Ringe auf die Alkylden-Brücke erforderlich (Fig. 12).

Der Komplex **2g** zeigt ein den entsprechenden Cyclopentadienyl-Verbindungen

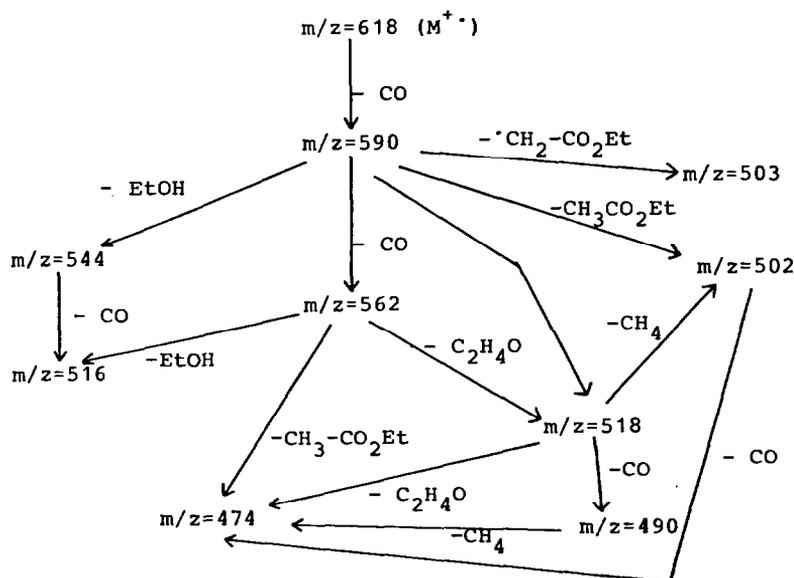


Fig. 12. Zerfallsschema des Rhodium-Komplexes **2f**.

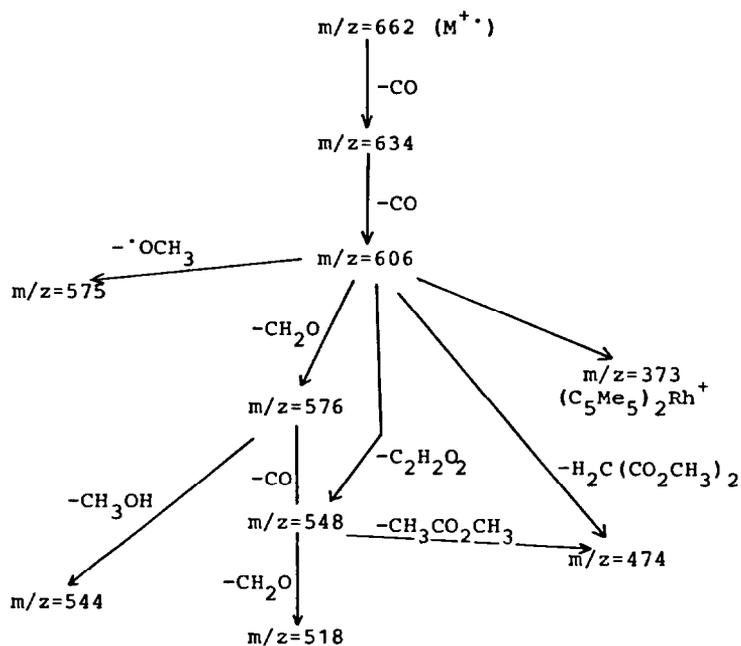


Fig. 13. Zerfallsschema des Rhodium-Komplexes 2g.

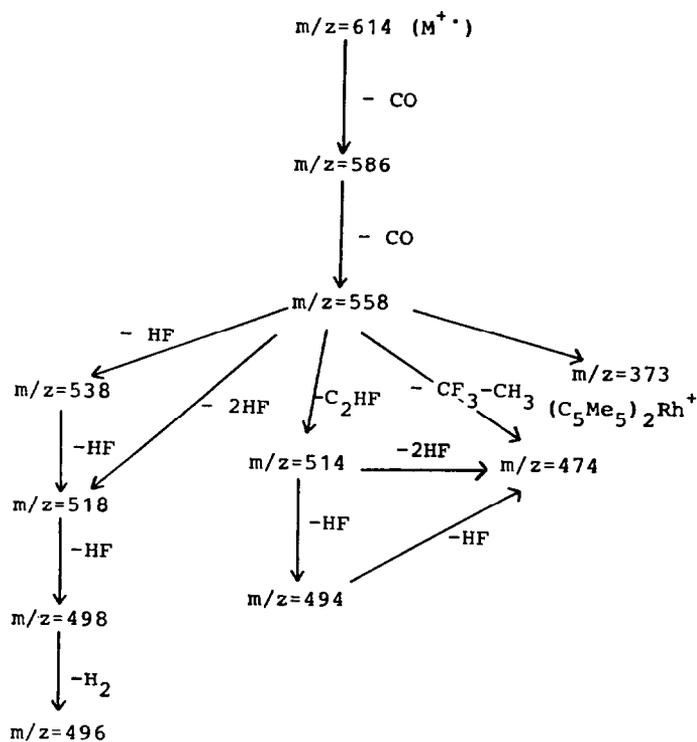
Fig. 14. Zerfallsschema des 2.2.2-Trifluorethylid-1-en-Komplexes 2i ($M = Rh$).

TABELLE 2

AUSZUG AUS DEN EI-MASSENSPEKTREN DES μ -CYCLOHEXANYLIDEN-KOMPLEXES **8**^a

<i>m/z</i>	Rel. Int. (%)	Zusammensetzung/Zuordnung
526	1	$C_{28}H_{40}Co_2O_2/M^{++}$
498	2	$C_{27}H_{40}Co_2O/(M-CO)^{+}$
470	0.5	$C_{26}H_{40}Co_2/(M-2CO)^{+}$
466	0.5	$C_{26}H_{36}Co_2/(M-2CH_2O)^{+}$
444	27	$C_{22}H_{30}Co_2O_2/(M-C_6H_{10})^{+}$
416	4	$C_{21}H_{30}Co_2O$
414	2	$C_{21}H_{28}Co_2O$
390	1	$C_{20}H_{32}Co_2/(M-2CO-C_6H_8)^{++}$
386	100	$C_{20}H_{28}Co_2/(M-2CO-C_6H_{12})^{+}$
329	58	$C_{20}H_{30}Co$
82	35	C_6H_{10}
67	92	C_5H_7
54	94	C_4H_6

Metastabile Übergänge (1. und 2. FFR mit linked-scan- (B/E und B²/E und DADI-Methoden)

M^{++}	<i>m/z</i> = 498	-CO
(<i>m/z</i> 526)	<i>m/z</i> = 444	-C ₆ H ₁₀
(<i>M</i> -2CO) ⁺	<i>m/z</i> = 390	-C ₆ H ₈
(<i>m/z</i> 470)	<i>m/z</i> = 386	-C ₆ H ₁₂
(<i>M</i> -C ₆ H ₁₀) ⁺	<i>m/z</i> = 416	-CO
(<i>m/z</i> 444)	<i>m/z</i> = 414	-CH ₂ O
	<i>m/z</i> = 329	-Co(CO) ₂

^a Messbedingungen: 70 eV, T_E 120°C, T_Q 150°C. Bei 9–12 eV wird $m/z = 444$ der Basis-Peak. Bei höheren Einlasstemperaturen steigen die Intensitäten der Signale bei $m/z = 82, 67, 54$ im Gegensatz zum entsprechenden Rhodium-Komplex **9** stark an. Somit ist letzterer durch höhere thermische Stabilität im Vergleich zum Cobalt-Analogon **8** ausgewiesen.

bzw. **9** die massenspektrometrischen Zerfallsschemata ermittelt, zumal unter den gasförmigen Thermolyseprodukten Cyclohexan, Cyclohexen, und Cyclohexa-1,3-dien gefunden worden waren [10a]. Der elektronenstossinduzierte Zerfall dieser beiden μ -Alkyliden-Komplexe schliesst sich erwartungsgemäss dem Fragmentierungsverhalten der Komplexe **2c**–**2e** offenkettiger Alkyliden-Brücken an. Besonders hervorzuheben ist, dass der intakte carbocyclische C₆-Brückenligand in einstufiger Reaktion aus dem Molekülion abgespalten wird. Die entsprechenden Fragmentionen treten mit 27% (**8**: $m/z = 444$) bzw. 9% rel. Int. (**9**: $m/z = 532$) auf (70 eV); bei niedrigeren Anregungsenergien bilden sie jeweils das Signal höchster Intensität (Tab. 2 und 3). Der Zerfall $M^{++} \rightarrow (M - C_6H_{10})^+$ ist durch Analyse metastabiler Ionen belegt (E/B- und E/B²-linked scan; DADI)*. Interessant ist weiterhin die Abspaltung von C₆H₈ (Cyclohexadien) aus den Ionen $(M - 2CO)^+$ (**8**: $m/z = 390$; **9**: $m/z = 478$), die bei der Rhodium-Verbindung in erheblich höherem Masse eintritt als beim Cobalt-Komplex. Ungeklärt bleibt, ob beim Verlust der C₆H₈-Einheit die beiden zurückbleibenden H-Atome an die Pentamethylcyclopentadienyl-Reste oder an die Rh-Atome wandern. Die bereits für die Komplexe **1**–**7** bekannte Besonderheit

* Eine zusätzliche thermische C₆H₁₀-Freisetzung (Einlasssystem/Ionenquelle) ist möglich.

TABELLE 3

AUSZUG AUS DEN EI-MASSENSPEKTREN DES μ -CYCLOHEXANYLIDEN-KOMPLEXES **9**^a

m/z	Rel. Int. (%)	Zusammensetzung/Zuordnung
614	4	$C_{28}H_{40}Rh_2O_2/M^{++}$
586	6	$C_{27}H_{40}Rh_2O/(M-CO)^{++}$
558	7	$C_{26}H_{40}Rh_2/(M-2CO)^{++}$
532	9	$C_{22}H_{30}Rh_2O_2/(M-C_6H_{10})^+$
504	2	$C_{31}H_{30}Rh_2O$
502	5	$C_{21}H_{28}Rh_2O$
478	31	$C_{20}H_{32}Rh_2/(M-2CO-C_6H_8)^{++}$
474	25	$C_{20}H_{28}Rh_2/(M-2CO-C_6H_{12})^{++}$
470	22	$C_{20}H_{24}Rh_2$
373	100	$C_{20}H_{30}Rh$
82	18	C_6H_{10}
67	41	C_5H_7
54	45	C_4H_6
<i>Metastabile Übergänge (1. und 2. FFR; B/E- und B²/E-linked-scan; DADI);</i>		
M^+	$m/z = 586$	$M-CO$
(m/z 614)	$m/z = 532$	$M-C_6H_{10}$
($M-2CO$) ⁺⁺	$m/z = 478$	$M-C_6H_8$
(m/z 558)	$m/z = 474$	$M-C_6H_{12}$
($M-C_6H_{10}$) ⁺⁺	$m/z = 504$	$M-CO$
(m/z 532)	$m/z = 502$	$M-CH_2O$
	$m/z = 373$	$M-Rh(CO)_2$

^a Messbedingungen: 70 eV, T_E 120°C, T_Q 150°C. Bei 9–12 eV wird $m/z = 532$ der Basis-Peak. Bei höheren Einlasstemperaturen steigen die Intensitäten der Signale bei $m/z = 82, 67, 54$ nur geringfügig an.

der C_5Me_5 -Liganden wird in der Abspaltung von C_6H_{12} (Cyclohexan) aus den Ionen ($M-2CO$)⁺⁺ deutlich.

Die Spaltprodukte, die sich aus der thermischen Belastung dieser Komplexe beim Schmelz- bzw. Zersetzungspunkt ergeben, wurden gaschromatographisch untersucht. Im Gegensatz zur Rhodium-Verbindung **9** bleibt beim Cobalt-Komplex **8** die Bildung von Cyclohexa-1,3-dien aus. Dies bestätigt das Ergebnis der Fragmentierung im Massenspektrum, wo die Cyclohexadien-Abspaltung bei der Rhodium-Verbindung in weit stärkerem Ausmass eintritt als beim Cobalt-Komplex. Hauptprodukt bei der thermischen Spaltung ist in beiden Fällen Cyclohexen (**8**: 95 Mol-%; **9**: 98.7 Mol-%). Ein weiterer Unterschied zur Fragmentierung im Massenspektrum besteht darin, dass bei der Feststoff-Thermolyse in beiden Fällen Cyclohexan nicht gebildet wird [14].

Schlussfolgerung

Die hier untersuchten μ -Alkyliden-Komplexe erleiden ligandspezifische, auf ähnliche Systeme nicht ohne weiteres übertragbare Fragmentierungen, beschreiten aber auch gemeinsame Zerfallswegen: Die Alkyliden-Brücken CRR' werden meist auf der Stufe der Ionen [$M-CO$]⁺⁺ als gesättigte Alkane H_2CRR' von den Metallatomen abgelöst; dieser typische Fragmentierungsschritt ist an die Anwesenheit

mindestens einer Methylgruppe an jedem C₅-Ringliganden gebunden und erfolgt bei den Pentamethylcyclopentadienyl-Derivaten mit besonderer Leichtigkeit [28]. Umlagerungsfähige Alkyliden-Gruppen verlassen das Molekül bereits in Konkurrenz mit dem ersten CO-Liganden (z.B. Propylid-1-en/Propylid-2-en → Propen; **2d,2e**). Diesbezüglich stimmen die massenspektrometrischen Befunde mit den Thermolyse-Ergebnissen [14] überein, woraus gefolgert werden darf, dass sowohl die Alkan-Abspaltung als auch die Alkyliden-Isomerisierung thermisch erlaubte Prozesse sind.

Experimenteller Teil

Die Massenspektren wurden am Gerät CH 5 (MAT) bei 70 eV bzw. 12 eV nom., 300 μ A Emission und einer Quellentemperatur von 50–120°C im Direkteinlassverfahren (T_E zwischen 50 und 140°C) aufgenommen. Hochauflösende Messungen (peak matching) und Nachweis metastabiler Zerfälle (B/E und B²/E linked scan, 1. FFR/DADI, 2. FFR) erfolgten am Gerät 311 A (MAT).

Die untersuchten Komplexe **1–6**, **8**, **9** wurden nach publizierten Arbeitsvorschriften synthetisiert und durch mehrfache Umkristallisation gereinigt [3–10]. Die Dideuteromethylen-Verbindung **2b** wurde unter sinngemässer Anwendung der für das CH₂-Derivat **2a** angegebenen Verfahrensweise bereitet; das hierfür notwendige Diazomethan-*d*₂ wurde ausgehend von Diazald® (Aldrich) in Carbitol-*d*₁ (98% D)/D₂O (99.8% D)/NaOD (99% D) bereitet [25] und hatte einen Gesamtdeuterierungsgrad von ca. 98% (Charakterisierung: IR, ¹H-NMR).

Der μ -Methylen-Komplex **7** wurde in Anlehnung an die für $(\mu\text{-CH}_2)[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Rh}(\text{CO})_2]_2$ ausgearbeitete Vorschrift [26,27] synthetisiert; die hierfür nötige Vorstufe $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Rh}(\text{CO})_2$ wurde aus Methylcyclopentadienylthallium und Bis[dicarbonyl(μ -chloro)rhodium] in Analogie zu $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Rh}(\text{CO})_2$ hergestellt [27]. Rote, durchsichtige, luftstabile Kristalle; Fp. 68°C. Elementaranalyse: Gef. C, 41.58, H, 3.72, N, 0.00. C₁₅H₁₆O₂Rh₂ (434.09) ber.: C, 41.50, H, 3.71, N, 0.00%. IR ($\nu(\text{CO})$; cm⁻¹): 1988 st(Sch), 1945 sst (KBr); 1969 sst (η -Pentan); 1959 sst (THF). ¹H-NMR (90 MHz; CDCl₃, 25°C): $\delta(\text{CH}_2)$ 6.81 (2H; dd, ²J(Rh,H) \approx 0.6 Hz); $\delta(\text{CH}_3)$ 2.07 (6H; s); $\delta(\text{C}_5\text{H}_4)$ 5.35 ppm (8H; m).

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, der Degussa AG, der Hoechst Aktiengesellschaft, der Fa. Messer-Griesheim sowie den Chemischen Werken Hüls AG danken wir für die stets grosszügig gewährte Unterstützung unserer Arbeiten durch Sach- und Personalmittel. Herrn Dr. G.W. Kriechbaum danken wir für die Überlassung von Substanzproben.

Literatur

- 1 W.A. Herrmann, Ch. Bauer und A. Schäfer, *J. Organomet. Chem.*, 256 (1983) 147.
- 2 Übersichtsartikel: (a) W.A. Herrmann, *Advan. Organomet. Chem.*, 20 (1982) 159; (b) W.A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.*, 250 (1983) 319; (c) W.A. Herrmann, *Pure Appl. Chem.*, 54 (1982) 65.
- 3 W.A. Herrmann, Ch. Bauer, J. Plank, W. Kalcher, D. Speth und M.L. Ziegler, *Angew. Chem.*, 93 (1981) 212; *Angew. Chem. internat. Edit. Engl.*, 20 (1981) 193.
- 4 Ch. Bauer und W.A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.*, 209 (1981) C13.

- 5 W.A. Herrmann und Ch. Bauer, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 14.
- 6 W.A. Herrmann, J.M. Huggins, B. Reiter und Ch. Bauer, *J. Organomet. Chem.*, 214 (1981) C19.
- 7 W.A. Herrmann, J. Plank, Ch. Bauer, M.L. Ziegler, E. Guggolz und R. Alt, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 487 (1982) 85.
- 8 W.A. Herrmann, Ch. Bauer, G.W. Kriechbaum, H. Kunkely, M.L. Ziegler, D. Speth und E. Guggolz, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 878.
- 9 (a) W.A. Herrmann, J.M. Huggins, Ch. Bauer, M. Smischek, H. Pfisterer und M.L. Ziegler, *J. Organomet. Chem.*, 226 (1982) C59; (b) W.A. Herrmann, Ch. Bauer, J.M. Huggins, H. Pfisterer und M.L. Ziegler, *ibid.*, im Druck.
- 10 (a) W.A. Herrmann, Ch. Bauer und K.K. Mayer, *J. Organomet. Chem.*, 236 (1982) C18; (b) W.A. Herrmann, C. Weber, M.L. Ziegler und C. Pahl, *Chem. Ber.*, im Druck.
- 11 W.A. Herrmann, J. Weichmann, R. Serrano, K. Blechschmitt, H. Pfisterer und M.L. Ziegler, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 331; *Angew. Chem. internat. Edit. Engl.*, 22 (1983) 314; *Angew. Chem. Suppl.*, (1983) 363.
- 12 W. Kalcher, W.A. Herrmann, C. Pahl und M.L. Ziegler, *Chem. Ber.*, im Druck.
- 13 K.K. Mayer und W.A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.*, 182 (1979) 361.
- 14 A. Schäfer, Diplomarbeit, Universität Frankfurt 1983.
- 15 T.R. Halbert, M.E. Leonowicz und D.J. Maydonovitch, *J. Amer. Chem. Soc.*, 102 (1980) 5101.
- 16 Zusammenfassende Darstellungen zum Thema "Übergangsmetall-Carben-Komplexe" vgl. (a) E.O. Fischer (Nobelvortrag), *Angew. Chem.*, 86 (1974) 651; *Advan. Organomet. Chem.*, 14 (1976) 1; (b) F.J. Brown, *Progr. Inorg. Chem.*, 27 (1980) 1.
- 17 Massenspektrometrisches Fragmentierungsverhalten von Organometallkomplexen mit terminalen Carben-Liganden: (a) J. Müller, *Angew. Chem.*, 84 (1972) 725; *Angew. Chem. internat. Edit. Engl.*, 11 (1972) 653 und die dort zitierte Literatur. Neuere Originalarbeiten sind in Fussnote 2 von Ref. 13 zusammengefasst.
- 18 F. Bottomley, I.J.B. Lin und P.S. White, *J. Amer. Chem. Soc.*, 103 (1981) 703.
- 19 (a) J.E. Bercaw, R.H. Marvich, L.G. Bell und H.H. Brintzinger, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94 (1972) 1219; (b) J.E. Bercaw, *ibid.*, 96 (1974) 5087.
- 20 G.P. Pez und J.N. Armor, *Advan. Organomet. Chem.*, 19 (1981) 1.
- 21 W.A. Herrmann, J. Plank, D. Riedel, M.L. Ziegler, K. Weidenhammer, E. Guggolz und B. Balbach, *J. Amer. Chem. Soc.*, 103 (1981) 63.
- 22 R. Aumann, H. Wörmann und C. Krüger, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 1142.
- 23 R.B. Calvert, J.R. Shapley, A.J. Schultz, J.M. Williams, S.L. Suib und G.D. Stucky, *J. Amer. Chem. Soc.*, 100 (1978) 6240.
- 24 Zusammenfassung: H. Werner, *Advan. Organomet. Chem.*, 19 (1981) 155.
- 25 Vgl. die Synthese von Diazomethan, CH_2N_2 , nach derselben Methode (Diazald[®]/Carbitol/ H_2O / NaOH): J.R. Campbell, *Chem. Ind. [London]*, (1972) 540; vgl. H. Dahn, A. Donzel, A. Merbach und H. Gold, *Helv. Chim. Acta*, 46 (1963) 994.
- 26 W.A. Herrmann, C. Krüger, R. Goddard und I. Bernal, *J. Organomet. Chem.*, 140 (1977) 73.
- 27 W.P. Fehlhammer, W.A. Herrmann und K. Öfele, *Metallorganische Komplexverbindungen*, in G. Brauer (Hrsgb.), *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, 3. Aufl., 3. Band, S. 1799ff., Ferdinand Enke-Verlag, Stuttgart 1981.
- 28 Auch andere Kohlenwasserstoff-Liganden wie z.B. Cyclooctadien können H-Atome auf verbrückende Methylengruppen übertragen, vgl. J. Müller, B. Passon und J. Pickard, *J. Organomet. Chem.*, 228 (1982) C51.