

ELEKTRONENSTOSS-INDUZIERTER ZERFALL SUBSTITUIERTER TITANOCENDIHALOGENIDE

JÖRN MÜLLER*, FRERK LÜDEMANN und HARTMUT KÖPF

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

(Eingegangen den 1. Oktober 1985)

Summary

The electron impact mass spectra of the [1]titanocenophane dihalides $(\text{CH}_3)_2\text{-Si}(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{TiX}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) and of $[(\text{CH}_3)_3\text{EC}_5\text{H}_4]_2\text{TiCl}_2$ complexes ($\text{E} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}$) are described. The fragmentation of the compounds is highly influenced by the substituents at the cyclopentadienyl rings and shows several interesting rearrangements, e.g. elimination of $(\text{CH}_3)_2\text{SiX}_2$ in the case of the [1]titanocenophane complexes.

Zusammenfassung

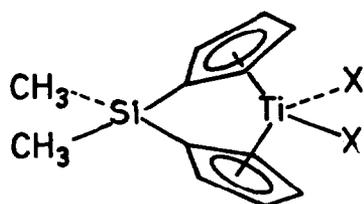
Die Elektronenstoss-Massenspektren der [1]Titanocenophandihalo-genide $(\text{CH}_3)_2\text{-Si}(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{TiX}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) und von $[(\text{CH}_3)_3\text{EC}_5\text{H}_4]_2\text{TiCl}_2$ -Komplexen ($\text{E} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}$) werden beschrieben. Die Fragmentierung der Verbindungen wird stark durch die Substituenten an den Cyclopentadienylringen beeinflusst und weist einige interessante Umlagerungen auf, z.B. die Eliminierung von $(\text{CH}_3)_2\text{SiX}_2$ im Falle der [1]-Titanocenophan-Komplexe.

Einleitung

Cyclopentadienylkomplexe von Elementen der IV. Nebengruppe waren wiederholt Gegenstand massenspektrometrischer Studien. Neben CpTiC_7H_7 [1], CpTiC_8H_8 [2], Cp_3Ti [3] oder CpTiX_3 [4,5] wurden insbesondere die präparativ bedeutsamen Verbindungen des Typs Cp_2MX_2 ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$; $\text{X} = \text{Halogen}, \text{Pseudohalogen}, \text{OR}$ u.a.) von mehreren Autoren untersucht [5–11]. Der recht übersichtlich verlaufende Zerfall unter Elektronenstoss von Cp_2MX_2 -Komplexen mit $\text{X} = \text{Halogen}$ ist vorrangig durch die Konkurrenz der Abspaltung von Cp-Radikalen und Halogenatomen gekennzeichnet; dabei steigt die Tendenz zum Halogenverlust von Fluor zu Iod hin deutlich an. Cp_2MX_2 -Verbindungen mit anderen Einelektronenliganden X (z.B. Pseudohalogen, OR) zeigen qualitativ gleichartige Zerfallsweisen. Der weitere

Abbau der $C_5H_5M^+$ -Fragmente unter Verlust von C_2H_2 oder von C_3H_3 -Radikalen entspricht der Erwartung [12]. Im Falle der Dicyclopentadienyldihalogenmetall-Komplexe mit methylsubstituierten Cp-Liganden werden auch HX-Abspaltungen beobachtet, wobei die Bildung von Fulvenmetall-Ionen diskutiert wird [5]. Darüber hinaus wurden unseres Wissens bislang keine weiteren Cp_2MX_2 -Spezies mit substituierten Cp-Ringen massenspektroskopisch eingehender untersucht. Andererseits existiert eine wachsende Zahl massenspektrometrischer Daten für Derivate, bei denen X durch andere Gruppen ersetzt ist; beispielhaft seien Aminothiophenolat- [13] oder Triphosphanato-Liganden [14] genannt.

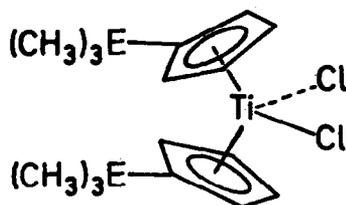
Im Zusammenhang mit präparativen Arbeiten haben wir uns seit einiger Zeit mit massenspektrometrischen Studien an ringsubstituierten Cp_2MX_2 -Komplexen ($M = Ti, Zr, Hf$) befasst, wobei wir auf einige neuartige Zerfallsprozesse stießen. Aus der Fülle des Materials seien im Rahmen der vorliegenden Arbeit zwei Reihen von Titanverbindungen herausgegriffen, die [1]Titanocenophan-dihalogenide I und die 1,1'-disubstituierten Titanocendichloride II–IV. Eine detaillierte Beschreibung des massenspektrometrischen Verhaltens der zu I–IV analogen Komplexe von Zirkonium und Hafnium erübrigt sich, da sie sich von den Ti-Spezies nicht grundsätzlich unterscheiden. Über Synthese und Eigenschaften von I–IV wurde an anderer Stelle berichtet [15–19].



(Ia, X = Cl ;

Ib, X = Br ;

Ic, X = I)



(II, E = C ;

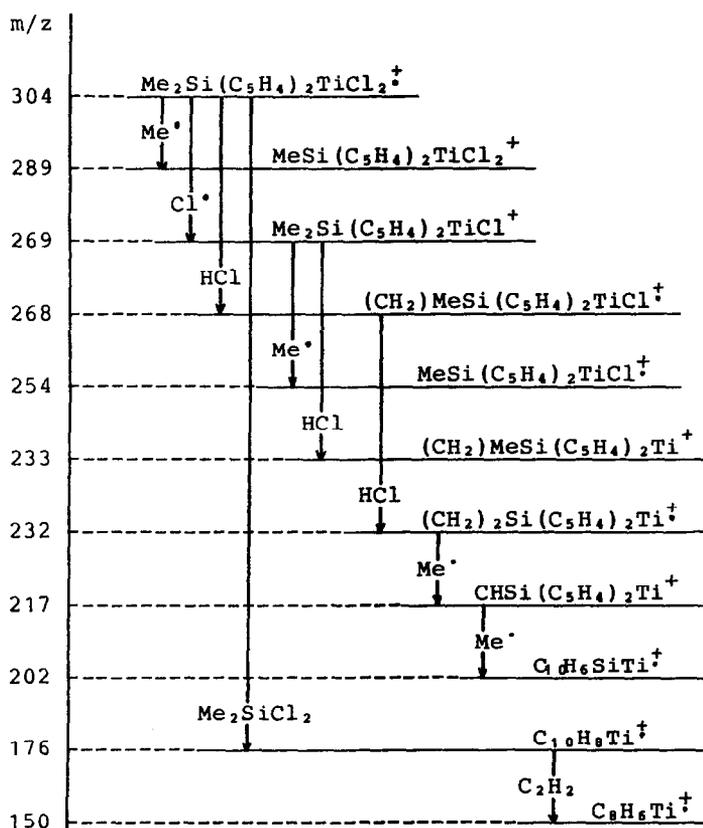
III, E = Si ;

IV, E = Ge)

Experimentelles

Die Spektren wurden mit einem Varian-MAT-311A-Massenspektrometer (inverse Nier-Johnson-Geometrie) unter Verwendung einer kombinierten EI/FI-Quelle im EI-Betrieb aufgenommen. Messbedingungen: Elektronenenergie 70 eV; Emissionsstrom 1.2 mA; Ionenbeschleunigungsspannung 3 kV; Quellentemperatur 200°C. Die Proben wurden direkt innerhalb der Ionenquelle per Schubstange verdampft. Die Messung der metastabilen Zerfälle erfolgte im ersten feldfreien Raum mittels der "linked-scan"-Technik (U_A/B -Mode).

Wegen der ausgeprägten Isotopie der beteiligten Elemente wurden jeweils die Intensitäten der zu einer Ionenformel gehörenden Peakgruppe aufaddiert und sodann auf die Gesamtintensität der Basispeakgruppe ($I_r = 100$) bezogen. Bei Überlagerungen von Peakgruppen (Wasserstoffabspaltungen) mussten teilweise sehr aufwendige Intensitätskorrekturen vorgenommen werden. Abgesehen von begründeten Ausnahmen, wurden nur Ti-haltige Fragment-Ionen berücksichtigt.



SCHEMA 1. Fragmentierung von Ia (die m/z -Werte beziehen sich auf ^{48}Ti , ^{28}Si und ^{35}Cl).

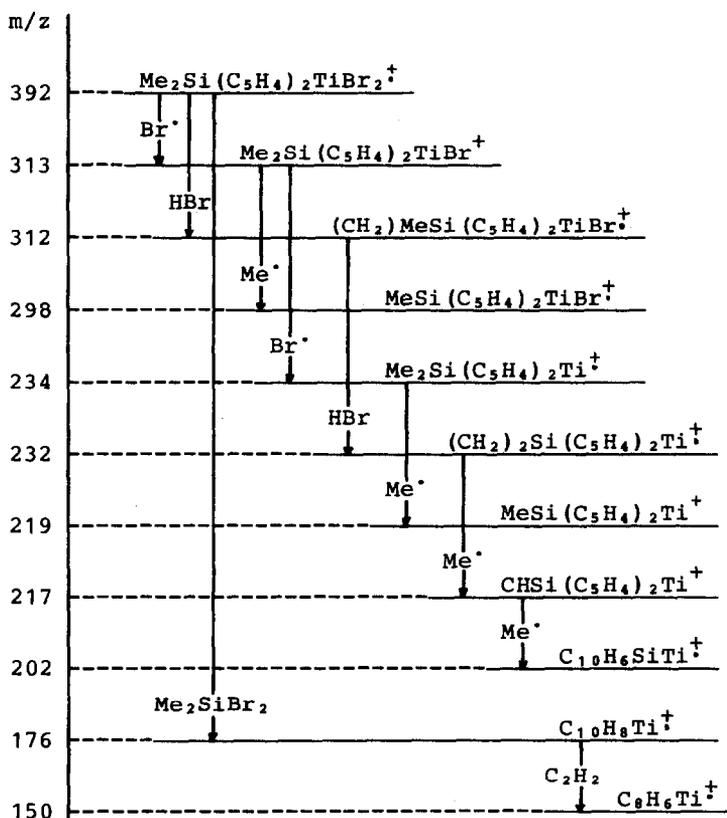
[1] Titanocenophan-dihalogenide

Aus den anhand der beobachteten metastabilen Übergänge erstellten Fragmentierungsschemata 1–3 der Komplexe Ia–Ic lassen sich vier konkurrierende Zerfallsschritte entnehmen: Abspaltungen von $\text{X}\cdot$ und $\text{Me}\cdot$, jeweils als einfache Bindungsbrüche aufzufassen, sowie Eliminierungen von HX und Me_2SiX_2 ($\text{Me} = \text{CH}_3$), die unter Umlagerung ablaufen. Im Unterschied zum einleitend erwähnten Abbau der Stammverbindungen Cp_2TiX_2 werden dagegen die Fünfring-Titan-Bindungen nicht gespalten, was sich u.a. im Fehlen von TiX^+ - oder TiX_2^+ -Fragmenten und in den geringen Intensitäten der Ti^+ -Ionen äussert (Tabelle 1). Dieses Verhalten ist durch die Me_2Si -Brücke bedingt, deren Spaltung zu $\text{C}_5\text{H}_4\text{Ti}$ -Einheiten führt; der nachfolgende Verlust von C_5H_4 -Neutralteilchen wäre aufgrund ihres Carbencharakters energetisch zu aufwendig. So zerfällt das durch Me_2SiX_2 -Eliminierung aus dem Molekül-Ion gebildete $(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Ti}^+$ -bzw. $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{Ti}^+$ -Fragment bezeichnenderweise unter C_2H_2 - und nicht etwa durch C_5H_4 -Abspaltung.

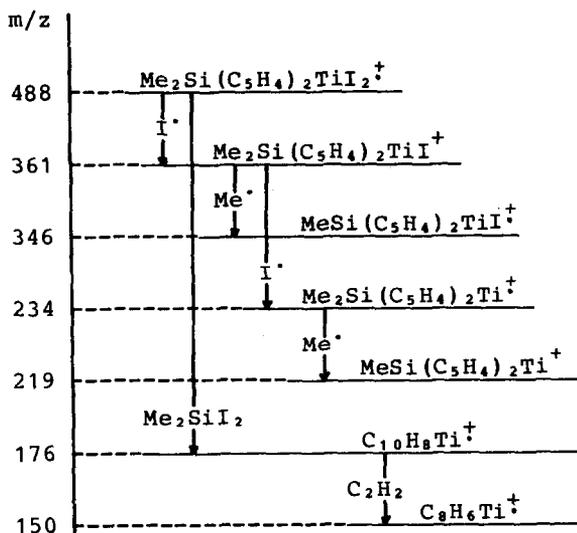
Hinsichtlich der Abfolge und des Ausmasses der genannten vier Zerfallsprozesse lassen die Schemata 1–3 und die Intensitätsangaben in Tabelle 1 klare Tendenzen erkennen. Von der Chlor- zur Iodverbindung hin nehmen der $\text{Me}\cdot$ -Verlust und die HX - sowie die Me_2SiX_2 -Eliminierung ab, während die $\text{X}\cdot$ -Abspaltung stark an Bedeutung gewinnt. Die nächstliegende Erklärung für diese Trends liefern die Stabilitätsfolgen der zu spaltenden ($\text{Ti}-\text{X}$) und der zu knüpfenden ($\text{H}-\text{X}$, $\text{Si}-\text{X}$)

TABELLE 1
MASSENSPEKTREN DER KOMPLEXE I

Ion	relative Intensität		
	X = Cl	X = Br	X = I
$\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{TiX}_2^+$	100	31	11
$\text{MeSi}(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{TiX}_2^+$	4.0	-	-
$\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{TiX}^+$	34	100	79
$(\text{CH}_2)\text{MeSi}(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{TiX}^+$	42	12	-
$\text{MeSi}(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{TiX}^+$	24	17	<1
$\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Ti}^+$	-	37	100
$(\text{CH}_2)\text{MeSi}(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Ti}^+$	3.8	-	-
$(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Ti}^+$	44	24	-
$\text{MeSi}(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Ti}^+$	-	1.8	6.4
$\text{CHSi}(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Ti}^+$	16	20	-
$\text{C}_{10}\text{H}_6\text{SiTi}^+$	10	17	-
$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{Ti}^+$	76	42	7.6
$\text{C}_8\text{H}_6\text{Ti}^+$	14	21	6.7
Ti^+	2.1	6.0	1.6



SCHEMA 2. Fragmentierung von Ib (die m/z -Werte beziehen sich auf ^{48}Ti , ^{28}Si und ^{79}Br).



SCHEMA 3. Fragmentierung von Ic (die m/z -Werte beziehen sich auf ^{48}Ti und ^{28}Si).

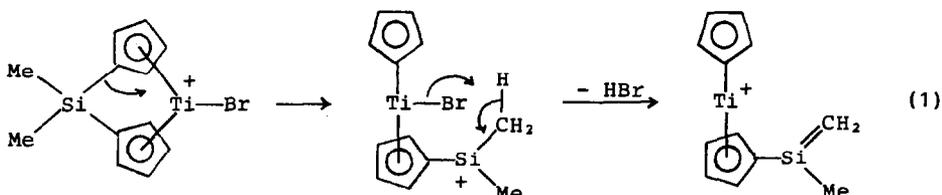
Bindungen, die jeweils von Chlor zu Iod abnehmen. Eine detailliertere Deutung folgt aus mechanistischen Erwägungen, die wiederum in engem Zusammenhang mit der Stabilisierung der positiven Ladung in den Molekül- und Fragment-Ionen stehen.

Die Metallocene der nachfolgenden Elemente Vanadium bis Nickel verfügen über freie d -Elektronen und lassen sich folglich leicht ionisieren; ihre Ionisierungsenergien (IE) von 6.2 bis 7.3 eV [20] liegen dicht bei denen der freien Metallatome, die Ladung in den Ionen ist überwiegend am Metallzentrum lokalisiert. Die Komplexe I stellen dagegen d^0 -Systeme dar; die IE von unsubstituiertem Cp_2TiCl_2 ist mit ca. 9.0 eV deutlich höher als die von Ti (6.82 eV). Nach Dillard und Kiser [9] sollte das abgespaltene Elektron einem MO entstammen, das vorrangig Beiträge von Ti- und Cl-Atomorbitalen enthält. Mit dem Übergang vom Chlor- zum Iodkomplex wird dieses MO aufgrund der abnehmenden Ti-X-Bindungsstärke energetisch angehoben, d.h. die IE -Werte sollten von Ia nach Ic abfallen; die Ti-X-Bindung wird entsprechend leichter gespalten, die Ladung am $[\text{M}-\text{X}]^+$ -Ion ist vorzugsweise am Ti-Zentrum lokalisiert. Die hohe IE von Ia erlaubt dagegen alternativ bereits eine Ladungsstabilisierung am Si-Atom und begünstigt so den Verlust eines Methylradikals. Einen orientierenden Hinweis auf diese Möglichkeit liefert die IE des Trimethylsilylradikals von 7.8 eV.

Das Verhalten der zu Ia analogen Zirkonium- und Hafniumkomplexe bestätigt diese Überlegungen. Beim Übergang von Cp_2TiCl_2 zu Cp_2ZrCl_2 und Cp_2HfCl_2 steigt die Ionisierungsenergie wesentlich stärker an als die IE -Werte der freien Metallatome, was auf der zunehmenden Stärke der M-Cl-Bindung beruht (IE von Cp_2ZrCl_2 9.4 eV [9]). Entsprechend nehmen beim Zirconocenophan- und Hafnocenophandichlorid die Häufigkeiten der $[\text{M}-\text{Me}]^+$ -Fragmente drastisch zu, sie stellen die nach den Molekül-Ionen intensivsten Peakgruppen in den Spektren dar, während der Cl^\cdot , HCl - und Me_2SiCl_2 -Verlust deutlich zurückgeht.

Der bei der HX-Eliminierung ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$; Schema 1, 2) übertragene Wasserstoff entstammt offensichtlich der Dimethylsilyl-Brücke, denn die unsubstituierten

Cp_2TiX_2 -Komplexe zeigen nahezu keine HX-Abspaltung; diese tritt in stärkerem Ausmass erst bei den methylsubstituierten Derivaten auf [5]. Aus sterischen Gründen muss allerdings den HX-Eliminierungen bei Ia und Ib eine Spaltung der Me_2Si -Brücke vorausgehen. Der in Gl. 1 am Beispiel des HBr-Verlustes des $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{TiBr}^+$ -Fragments vorgeschlagene Reaktionsablauf wird wiederum durch die Möglichkeit der Ladungsübertragung auf das Silicium erleichtert und beinhaltet zugleich den plausiblen Übergang eines Fünfringes von der η^5 - in die η^1 -gebundene Form.



Ein zusätzliches Argument für diesen Vorschlag resultiert aus der Tatsache, dass die durch Me^- -Abspaltung gebildeten Fragmente $\text{MeSi}(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{TiX}_{1-2}^+$ praktisch keine HX-Eliminierung zeigen (die $\text{CH}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{TiX}_{0-1}^+$ -Ionen haben verschwindend geringe Intensitäten); die auf dem dreibindigen Si-Atom lokalisierte Ladung verhindert in diesen Fällen die Si- C_5H_4 -Spaltung. Dagegen wird der sukzessive Verlust zweier HX-Spezies aus dem Molekül-Ion beobachtet; das entstandene Fragment-Ion $(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Ti}^+$ sollte einen Silacyclopropanring enthalten.

Die bei Ia–Ic auftretende ungewöhnliche Me_2SiX_2 -Eliminierung aus dem Molekül-Ion lässt sich wie die HX-Abspaltung in Anlehnung an Gl. 1 ebenfalls über den Bruch einer Si- C_5H_4 -Bindung als einleitenden Schritt deuten. Dann erst kann die Übertragung des ersten X^- auf das Si^+ -Zentrum erfolgen. Der sich anschließende Prozess lässt sich als synchrone Wanderung des zweiten X und erneute η^5 - η^1 -Umlagerung eines Fünfringes gemäss Gl. 2 beschreiben.



1,1'-Trimethylelement-substituierte Titanocendichloride

Wie aus den Tabellen 2 und 3 sowie den Fragmentierungsschemata 4–6 hervorgeht, hebt sich II in seinem elektronenstoss-induzierten Zerfallsverhalten klar von III und IV ab. Zunächst seien einige gemeinsame Trends hervorgehoben.

Die Häufigkeiten der Molekül-Ionen nehmen von II nach IV stark ab; dies gilt sowohl für die auf die Basispeakgruppen (Tabelle 2 und 3) als auch auf den jeweiligen Gesamtionenstrom bezogenen Intensitäten. Im Unterschied zu den Komplexen I ist bei II–IV die auch bei der unsubstituierten Verbindung beobachtbare primäre Spaltung der Titan-Fünfring-Bindung möglich, die in Konkurrenz zum Verlust des ersten Chloroliganden steht. Im Falle der *t*-Butylverbindung II ist diese Spaltung der dominierende Zerfallsprozess, seine Bedeutung nimmt über III nach IV deutlich ab. Bei II tritt überdies die Besonderheit auf, dass die positive

TABELLE 2
MASSENSPEKTRUM VON II

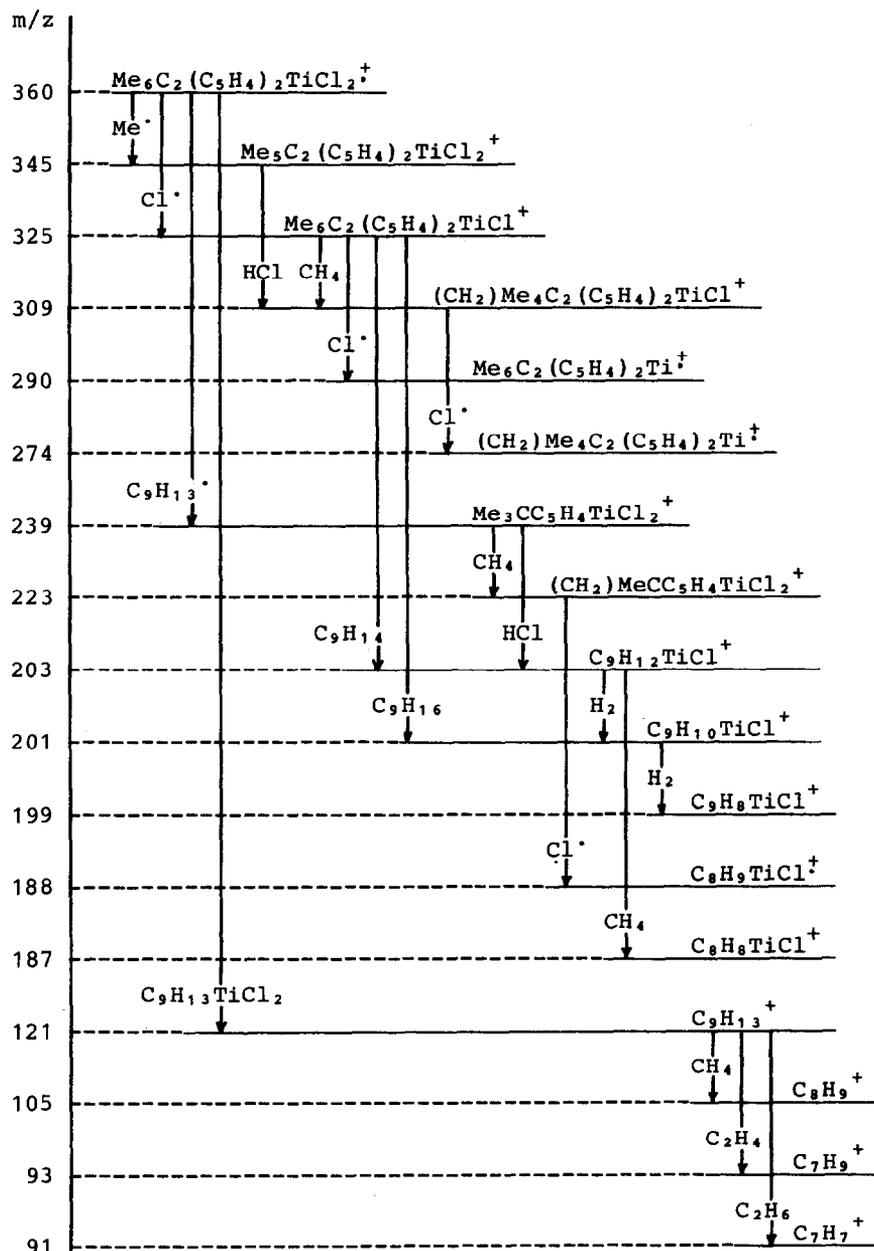
m/z^a	Ion	relative Intensität
360	$\text{Me}_6\text{C}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{TiCl}_2^+$	33
345	$\text{Me}_5\text{C}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{TiCl}_2^+$	<1
325	$\text{Me}_6\text{C}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{TiCl}^+$	28
309	$(\text{CH}_2)\text{Me}_4\text{C}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{TiCl}^+$	4.5
290	$\text{Me}_6\text{C}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Ti}^+$	1.4
274	$(\text{CH}_2)\text{Me}_4\text{C}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Ti}^+$	13
239	$\text{Me}_3\text{CC}_5\text{H}_4\text{TiCl}_2^+$	100
223	$(\text{CH}_2)\text{MeCC}_5\text{H}_4\text{TiCl}_2^+$	5.3
203	$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{TiCl}^+$	16
201	$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{TiCl}^+$	32
199	$\text{C}_9\text{H}_8\text{TiCl}^+$	11
188	$\text{C}_8\text{H}_6\text{TiCl}^+$	28
187	$\text{C}_8\text{H}_4\text{TiCl}^+$	16
162	$\text{C}_6\text{H}_7\text{TiCl}^+$	3.0
161	$\text{C}_6\text{H}_6\text{TiCl}^+$	12
121	$\text{Me}_3\text{CC}_5\text{H}_4^+$	99
105	C_8H_9^+	40
93	C_7H_9^+	7.9
91	C_7H_7^+	20

^a Bezogen auf ⁴⁸Ti, ³⁵Cl.

Ladung statistisch gleichmässig auf die beiden Fragmente $\text{Me}_3\text{CC}_5\text{H}_4\text{TiCl}_2$ und $\text{Me}_3\text{CC}_5\text{H}_4$ verteilt wird, die betreffenden Ionen erscheinen in Intensitäten von 100 bzw. 99; dagegen sind die $\text{Me}_3\text{EC}_5\text{H}_4^+$ -Ionen in den Spektren von III und IV nicht vorhanden.

Das Ausmass der Teilfragmentierungen der $\text{Me}_3\text{EC}_5\text{H}_4$ -Liganden nimmt von II nach IV merklich zu. Massgeblich hierfür ist u.a. das Verhältnis der Stabilitäten der Metall-Fünfring-Bindungen zu denen der Bindungen innerhalb der Liganden, insbesondere innerhalb der Substituenten. Der von II nach IV zunehmende Teilabbau der Substituenten resultiert also aus der in der Reihenfolge $\text{C}-\text{C} > \text{C}-\text{Si} > \text{C}-\text{Ge}$ abnehmenden Bindungsstärke. Wie schon bei den [1]Titanocenophan-dihalogeniden erläutert, wird dieser Effekt durch die Tendenz der Ladungsübertragung auf die Substituenten an den Fünfringen verstärkt, die von Kohlenstoff zu Germanium wegen der fallenden Ionisierungsenergien dieser Elemente anwächst.

Wie kritisch sich die relative Metall-Cyclopentadienyl-Bindungsenergie auf den Zerfall auswirkt, lässt sich anhand der Verbindungen II in der Reihe Ti, Zr, Hf belegen. Messungen der Ionisierungs- und Auftrittspotentiale [9] an den unsubstituierten Spezies ergaben für die zur Abspaltung des ersten Cp-Liganden aus dem Molekül-Ion erforderliche Energie bei Cp_2TiCl_2 einen Wert von 2.8, beim Zr-Komplex 3.1 eV (der Wert für die Hf-Verbindung sollte noch grösser sein); auf den parallel laufenden Anstieg der *IE*-Werte wurde bereits hingewiesen. Dies hat zur Folge, dass von der substituierten Ti-Verbindung II zur entsprechenden Hf-Verbindung die Intensitäten der $[\text{M} - \text{Me}_3\text{CC}_5\text{H}_4]^+$ -Ionen stark zurückgehen, während die $[\text{M} - \text{Me}]^+$ -Ionenhäufigkeiten einen drastischen Anstieg erfahren (die



SCHEMA 4. Fragmentierung von II (die m/z -Werte beziehen sich auf ^{48}Ti und ^{35}Cl).

Basispeakgruppen in den Spektren des Zr- und Hf-Komplexes werden jeweils durch die Ionen $[M - \text{Me}^- - \text{HCl}]^+$ gebildet).

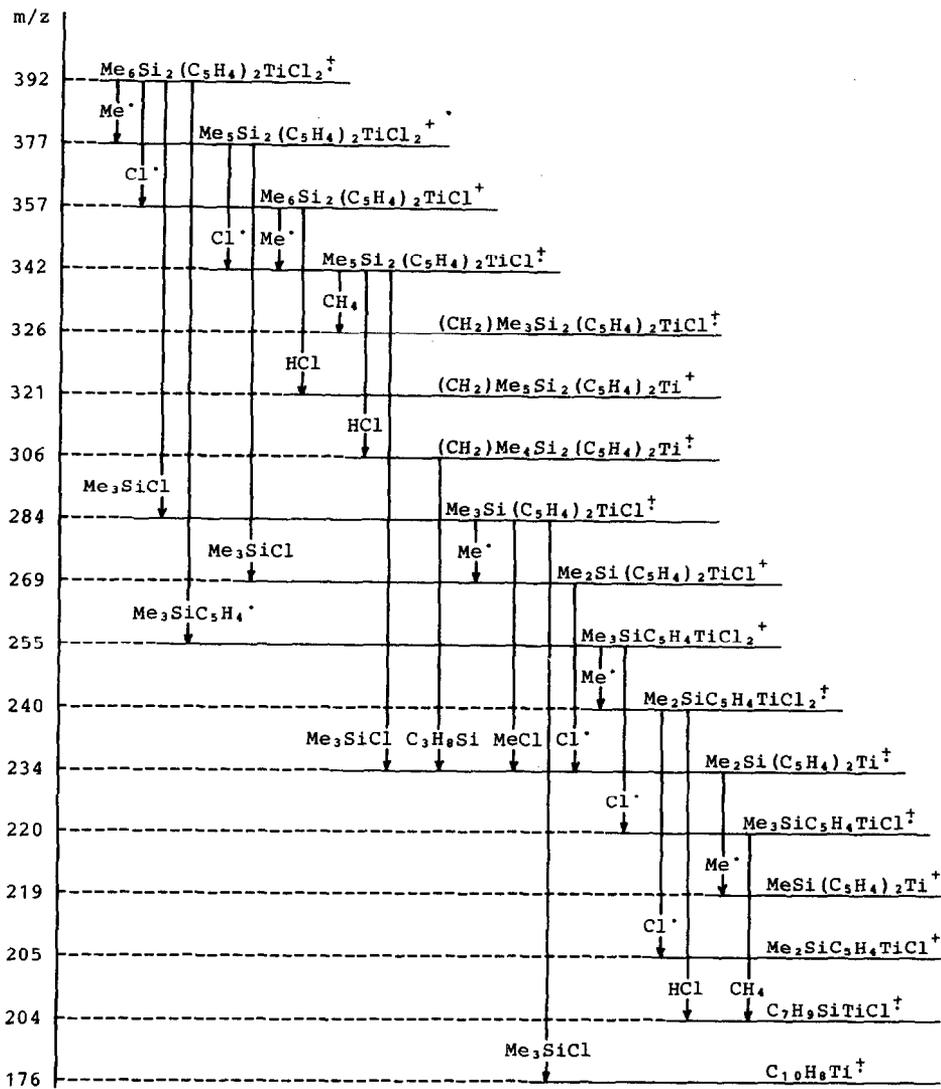
Auch bezüglich der Art der Teilfragmentierungen der Liganden bestehen deutliche Unterschiede zwischen II, III und IV. Bei II beobachtet man fast ausschliesslich unter H-Wanderung verlaufende Abspaltungen von HCl , CH_4 , H_2 , C_9H_{14} oder C_9H_{16} . Es gibt keine Hinweise auf eine Spaltung der $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{-C}_5\text{H}_4$ -Bindung; der

TABELLE 3
MASSENSPEKTREN VON III UND IV

Ion	relative Intensität	
	E = Si	E = Ge
$\text{Me}_6\text{E}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{TiCl}_2^+$	12	2.3
$\text{Me}_5\text{E}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{TiCl}_2^+$	97	99
$\text{Me}_4\text{E}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{TiCl}_2^+$	<1	5.5
$\text{Me}_6\text{E}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{TiCl}^+$	100	16
$\text{Me}_5\text{E}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{TiCl}^+$	75	22
$(\text{CH}_2)\text{Me}_3\text{E}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{TiCl}^+$	5.5	-
$(\text{CH}_2)\text{Me}_5\text{E}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Ti}^+$	3.1	-
$(\text{CH}_2)\text{Me}_4\text{E}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Ti}^+$	19	-
$\text{Me}_2\text{E}(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{TiCl}_2^+$	-	4.0
$\text{Me}_3\text{E}(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{TiCl}^+$	20	15
$\text{Me}_2\text{E}(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{TiCl}^+$	23	100
$\text{Me}_3\text{EC}_5\text{H}_4\text{TiCl}_2^+$	54	8.6
$\text{MeE}(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{TiCl}^+$	-	4.8
$\text{Me}_2\text{EC}_5\text{H}_4\text{TiCl}_2^+$	74	39
$\text{Me}_2\text{E}(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Ti}^+$	86	55
$\text{MeEC}_5\text{H}_4\text{TiCl}_2^+$	-	5.0
$\text{Me}_3\text{EC}_5\text{H}_4\text{TiCl}^+$	5.4	-
$\text{MeE}(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Ti}^+$	3.8	2.0
$\text{EC}_5\text{H}_4\text{TiCl}_2^+$	-	12
$\text{Me}_2\text{EC}_5\text{H}_4\text{TiCl}^+$	6.6	-
$(\text{CH}_2)\text{MeEC}_5\text{H}_4\text{TiCl}^+$	13	-
$\text{E}(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Ti}^+$	-	12
$\text{C}_7\text{H}_8\text{ETiCl}^+$	16	-
$\text{CH}_2\text{EC}_5\text{H}_4\text{TiCl}^+$	-	10
$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{TiCl}^+$	-	3.7
$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{Ti}^+$	30	33
Me_3E^+	39	42

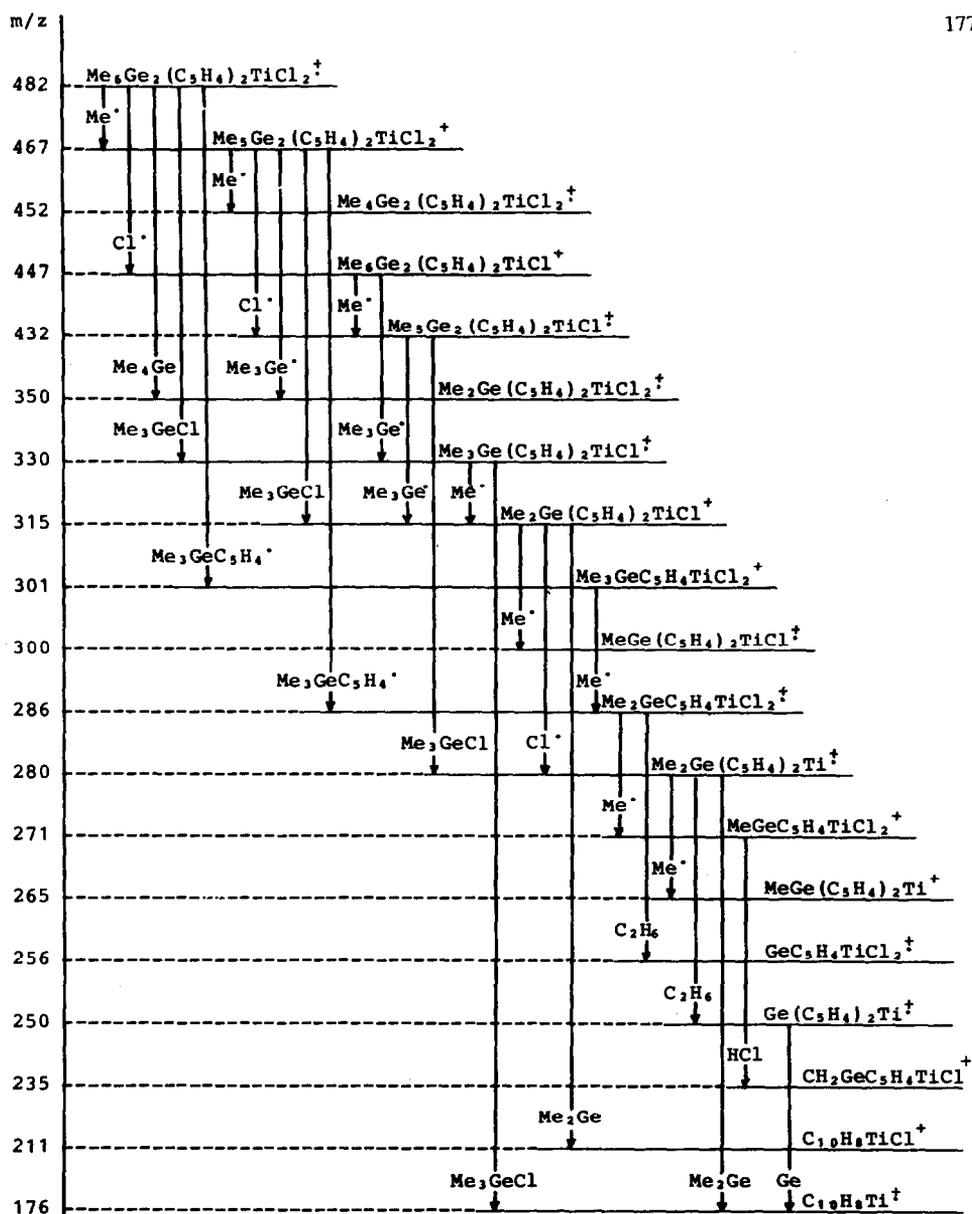
lediglich vom Molekül-Ion ausgehende Me^- -Verlust ist untergeordnet. HCl - und CH_4 -Eliminierungen nehmen über III nach IV ab, während Me^- -Abspaltungen zugleich stark an Bedeutung gewinnen. Die offenkundigste Abweichung von III und IV gegenüber II besteht jedoch im Verlust der Substituenten von den Fünfringen, der bei III im wesentlichen unter Me_3SiCl -Eliminierung verläuft, während bei IV neben der entsprechenden Me_3GeCl -Abspaltung zusätzlich auch Verlust von Me_3Ge^- -Radikalen und Dimethylgermylen auftritt. Aus der Chemie der Elemente wohlbekannte Eigenschaften schlagen sich damit im elektronenstoss-induzierten Zerfall der Komplexe überzeugend nieder: Die im Vergleich zu Germanium grössere Affinität des Siliciums zu Chlor und seine ausgeprägte Tendenz zur Vierbindigkeit ebenso wie die gegenüber den Silylenen erhöhte Stabilität der Germylene.

Wie schon bei den Komplexen I dargelegt, verläuft die Spaltung der Substituent-Fünfring-Bindung unter $\eta^5-\eta^1$ -Umlagerung des Cyclopentadienylliganden (der Me_2SiCl_2 -Eliminierung bei I entspricht die zweimalige Me_3ECl -Eliminierung bei III und IV). In diesem Zusammenhang lässt sich eine interessante Beobachtung machen. In den Spektren von Ia und III tritt jeweils ein Ion der Zusammensetzung

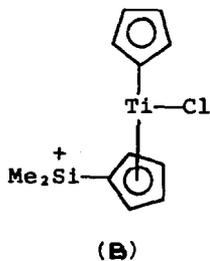
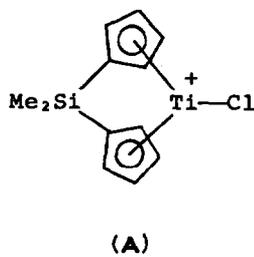


SCHEMA 5. Fragmentierung von III (die m/z -Werte beziehen sich auf ^{48}Ti , ^{28}Si und ^{35}Cl).

$\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{TiCl}^+$ (m/z 269) auf, das im Falle von Ia durch Cl^- -Abspaltung (Schema 1), im Falle von III durch Me^- - und Me_3SiCl -Verlust in beliebiger Reihenfolge (Schema 5) aus dem Molekül-Ion entsteht. Beiden Ionen müssen jedoch aufgrund ihres abweichenden Folgezerfalls unterschiedliche Strukturen zugeordnet werden, denn das aus Ia gebildete Fragment zeigt Me^- - und HCl -, das aus III entstandene dagegen Cl^- -Verlust. Die plausibelsten Strukturen sind **A** für das Fragment aus Ia, **B** für das Fragment aus III.



SCHEMA 6. Fragmentierung von IV (die m/z -Werte entsprechen dem jeweils intensivsten Peak der Gruppe).



Abschliessend sei auf ein Phänomen hingewiesen, das einen häufig anzutreffenden Unterschied zwischen dem massenspektrometrischen Zerfall organischer und metallorganischer Verbindungen kennzeichnet. Hat ein organisches Radikalkation ein Radikal abgegeben, so findet kein Folgezerfall unter Radikalverlust mehr statt. Im Gegensatz dazu können Organometall-Ionen mehrfachen Radikalabspaltungen unterliegen. So finden sich in Schema 6 Zerfallsfolgen, in denen nacheinander bis zu fünf Bindungsbrüche unter Radikalverlust auftreten. Die Ursache ist in der bei Metallatomen in der Regel bestehenden Möglichkeit des Wertigkeitswechsels zu sehen, die im genannten Beispiel sowohl das Titan als auch das Germanium betrifft. Bei II werden dagegen innerhalb einer Zerfallsfolge maximal zwei Radikale abgespalten, bei den Siliciumverbindungen I und III bis zu drei.

Dank

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

Literatur

- 1 H.O. Van Oven und H.J. De Liefde Meijer, *J. Organomet. Chem.*, 23 (1970) 159.
- 2 H.O. Van Oven und H.J. De Liefde Meijer, *J. Organomet. Chem.*, 19 (1969) 373.
- 3 J. Müller, *Chem. Ber.*, 102 (1969) 152.
- 4 A.N. Nesmeyanov, V.A. Dubovitzky, O.V. Nogina und V.N. Bochkarev, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 165 (1965) 125.
- 5 A.N. Nesmeyanov, Yu.S. Nekrasov, V.F. Sizoi, O.V. Nogina, V.A. Dubovitzky und Ye.I. Sirotkina, *J. Organomet. Chem.*, 61 (1973) 225.
- 6 A.F. Reid, J.S. Shannon, J.M. Swan und P.C. Wailes, *Aust. J. Chem.*, 18 (1965) 173.
- 7 B.D. James, R.K. Nanda und M.G.H. Wallbridge, *Inorg. Chem.*, 6 (1967) 1979.
- 8 M.I. Bruce und M.A. Thomas, *Org. Mass Spectrom.*, 1 (1968) 835.
- 9 J.G. Dillard und R.W. Kiser, *J. Organomet. Chem.*, 16 (1969) 265.
- 10 P.M. Druce, B.M. Kingston, M.F. Lappert, T.R. Spalding und R.C. Srivastava, *J. Chem. Soc. (A)*, (1969) 2106.
- 11 J.L. Burmeister, E.A. Deardorff, A. Jensen und V.H. Christiansen, *Inorg. Chem.*, 9 (1970) 58.
- 12 J. Müller, *Angew. Chem.*, 84 (1972) 725; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 11 (1972) 653.
- 13 H. Köpf, S. Grabowski und B. Block, *J. Organomet. Chem.*, 246 (1983) 243.
- 14 H. Köpf und R. Voigtländer, *Chem. Ber.*, 114 (1981) 2731.
- 15 H. Köpf und W. Kahl, *J. Organomet. Chem.*, 64 (1974) C37.
- 16 H. Köpf und J. Pickardt, *Z. Naturforsch. B*, 36 (1981) 1208.
- 17 H. Köpf und N. Klouras, *Chem. Scripta*, 19 (1982) 122.
- 18 H. Köpf und N. Klouras, *Z. Naturforsch. B*, 38 (1983) 321.
- 19 P. Köpf-Maier, W. Kahl, N. Klouras, G. Hermann und H. Köpf, *Eur. J. Med. Chem.*, 16 (1981) 275.
- 20 J. Müller und L. D'Or, *J. Organomet. Chem.*, 10 (1967) 313.