

Die Untersuchung der [ $^2\text{H}$ ]-markierten Isotopomere sowie auch energetische Daten machen deutlich<sup>[4,5]</sup>, daß die  $\text{CH}_3$ -Abspaltung aus metastabilen Ionen (1) (Lebensdauer  $\approx 10^{-5}$  s)<sup>[6]</sup> keine direkte  $\alpha$ -Spaltung ist ((1)  $\rightarrow$  (3) +  $\text{CH}_3$ ), sondern dem Zerfall zu (5) eine geschwindigkeitsbestimmende [1,3]-H-Wanderung ((1)  $\rightarrow$  (4)  $\rightarrow$  (2)) vorausgeht (Abb. 1); hierbei tritt ein hochangeregtes Aceton-Radikalkation (2)\* auf, für das eine Lebensdauer von  $5 \cdot 10^{-13}$  s berechnet wurde<sup>[4]</sup>.

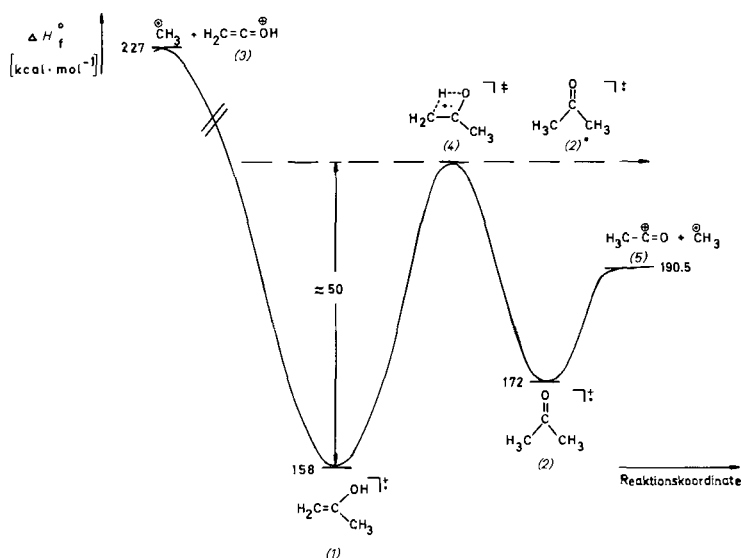


Abb. 1. Energieprofil zu Isomerisierung und Zerfall des Radikalkations (1). Die Reaktionskoordinate ist komplex; unter anderem findet man eine [1,3]-H-Wanderung ((1)  $\rightarrow$  (2)\*), an die sich eine C—C-Spaltung unter Erzeugung des Acylium-Ions (5) anschließt.

Wenn (2)\* sich ergodisch verhält, dann sollten wegen der chemischen Äquivalenz der beiden Methylgruppen aus den spezifisch [ $^{13}\text{C}$ ]-markierten Ionen (1a) und (1b) die Radikale  $^{13}\text{CH}_3$  und  $^{12}\text{CH}_3$  im Verhältnis 1:1 eliminiert werden. In diesem Fall ist es auch zu erwarten, daß die beim unimolekularen Zerfall freigesetzte Translationsenergie  $T$  für die  $^{13}\text{CH}_3$ - und die  $^{12}\text{CH}_3$ -Eliminierung annähernd oder exakt gleich sein wird. Wenn aber die innere Energie in (2)\* sich vor dem Zerfall nicht statistisch auf die vibronischen Zustände verteilt (nicht-ergodisches Verhalten), dann sollten – trotz der Äquivalenz der beiden Methylgruppen – die Radikale  $^{13}\text{CH}_3$  und  $^{12}\text{CH}_3$  zu ungleichen Anteilen eliminiert werden. Frühere Befunde und theoretische Argumente<sup>[4,5a]</sup> legen nahe, daß es hierbei zu einer Diskriminierung der in (1) bereits vorgebildeten  $\text{CH}_3$ -Gruppe kommen und außerdem<sup>[4,5c]</sup> der  $T$ -Wert für die Eliminierung dieses Molekülteils kleiner sein sollte als für den Prozeß, bei dem das Methyl-Radikal aus der  $\text{CH}_2$ -Gruppe und dem Wasserstoffatom der OH-Funktion gebildet wird.

Tabelle 1.  $^{13}\text{CH}_3$ - versus  $^{12}\text{CH}_3$ -Eliminierung aus den Radikalkationen (1a) und (1b). Die relativen Intensitäten wurden aus MIKE-Spektren erhalten und die Translationsenergien (berechnet aus den Halbwertsbreiten der Signale) aus einem Hochspannungs-Scan (Massenspektrometer MAT 311; 70 eV Ionisierungsenergie; 3 kV Beschleunigungsspannung; 300  $\mu\text{A}$  Emissionsstrom) [a].

Ion	rel. Int. [%]		$T$ [meV]	
	$^{13}\text{CH}_3$	$^{12}\text{CH}_3$	$^{13}\text{CH}_3$	$^{12}\text{CH}_3$
(1a)	$42.3 \pm 2.5$	$57.7 \pm 2.5$	59.4	71.5
(1b)	$53.5 \pm 1.6$	$46.5 \pm 1.6$	74	62.2

[a] Details zu den Meßmethoden siehe [5]. Die Ionen (1a) und (1b) wurden aus den spezifisch [ $^{13}\text{C}$ ]-markierten Ketonen [1- $^{13}\text{C}$ ]-2-Hexanon bzw. [3- $^{13}\text{C}$ ]-2-Hexanon durch McLafferty-Umlagerung erzeugt.

Aus den Daten in Tabelle 1 (unterschiedlicher Verlust von  $^{13}\text{CH}_3$  und  $^{12}\text{CH}_3$ ;  $T_{^{13}\text{CH}_3} \neq T_{^{12}\text{CH}_3}$ ) geht eindeutig hervor, daß die elektronenstoßinduzierte unimolekulare Methyl-Eliminierung aus dem Radikalkation des Aceton-Enols (1) keinem ergodischen Verhalten entspricht. Eine Grundvoraussetzung der Quasigleichgewichtstheorie, nämlich die statistische Verteilung der inneren Energie auf die vibronischen Zustände des reagierenden Systems, wird bei (1) offensichtlich nicht erfüllt.

Eingegangen am 24. Februar 1981 [Z 852]

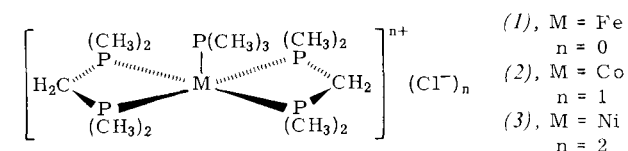
- [1] I. Oref, B. S. Rabinovitch, Acc. Chem. Res. 12, 166 (1979).
- [2] a) J. D. Rynbrandt, B. S. Rabinovitch, J. Phys. Chem. 74, 4175 (1970); 75, 2164 (1971); J. Chem. Phys. 54, 2275 (1971); b) R. A. Coveleskie, D. A. Dolson, C. S. Parmenter, J. Chem. Phys. 72, 5774 (1980).
- [3] H. M. Rosenstock, M. B. Wallenstein, A. L. Wahrhaftig, H. Eyring, Proc. Nat. Acad. Sci. USA 38, 667 (1952); C. Lifshitz, Adv. Mass Spectrom. 7A, 3 (1977).
- [4] C. Lifshitz, E. Tzidony, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys., im Druck.
- [5] a) F. W. McLafferty, D. J. McAduo, J. S. Smith, R. Kornfeld, J. Am. Chem. Soc. 93, 3720 (1971); b) J. H. Beynon, R. M. Caprioli, R. G. Cooks, Org. Mass Spectrom. 9, 1 (1974); c) C. Lifshitz, E. Tzidony, D. T. Terwillinger, C. E. Hudson, Adv. Mass Spectrom. 8, 859 (1980).
- [6] R. G. Cooks, J. H. Beynon, R. M. Caprioli, R. G. Lester: Metastable Ions, Elsevier, Amsterdam 1973.

## Ein dreifach überbrückter Dicobaltkomplex mit ungerader Elektronenzahl ( $\text{Co}_2^+$ )<sup>[\*\*]</sup>

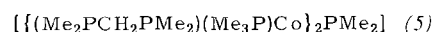
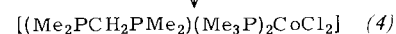
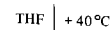
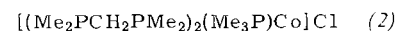
Von Hans Heinz Karsch und Beatrix Milewski-Mahrla<sup>[\*]</sup>

Zweikernige Komplexe mit ungerader Elektronenzahl sind mit brückenbildenden Liganden und direkter Metall-Metall-Wechselwirkung nur in wenigen Ausnahmefällen und durch gezielte Redoxreaktionen zugänglich<sup>[1]</sup>. Wir berichten über die spontane Bildung eines neuartigen, dreifach verbrückten Dicobaltkomplexes der „gemischten“ Oxidationsstufe  $\text{Co}_2^+$ .

In der Reihe der isoelektronischen Komplexe (1)–(3)<sup>[2]</sup> zeichnet sich die orange Cobalt(II)-Verbindung (2) dadurch



aus, daß sie in Tetrahydrofuran(THF)-Lösung – langsam bei Raumtemperatur, schnell oberhalb  $40^\circ\text{C}$  – zur Cobalt(II)-Verbindung (4) (grüne Kristalle, Zers.  $> 115^\circ\text{C}$ ) und einem in rotbraunen, sechseckigen Plättchen kristallisierenden Produkt (5) (Zers.  $> 190^\circ\text{C}$ ) disproportioniert.

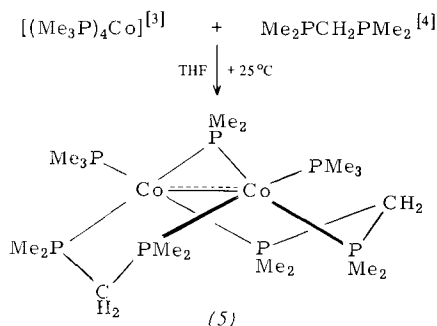


Der paramagnetische, in Pentan gut lösliche, als Feststoff mäßig luftempfindliche Komplex (5) sollte daher als

[\*] Dr. H. H. Karsch, Dipl.-Chem. B. Milewski-Mahrla  
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München  
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Cobalt (0)-Verbindung zu formulieren sein. Dementsprechend entsteht (5) ebenso spontan nach



Aus dem Massenspektrum ( $m/z$  603), der Elementaranalyse und dem IR-Spektrum von (5) konnte jedoch eine dimer Struktur abgeleitet werden, in der zwei Cobaltatome mit der formalen Oxidationszahl +1/2 über drei Brückenliganden (zwei Methylenbis(dimethylphosphan)- und eine Dimethylphosphidobücke) miteinander verknüpft sind. Dieser überraschende Befund wird durch die Röntgen-Strukturanalyse<sup>[5]</sup> bestätigt.

