

Abb. 1. Struktur von **2c** im Kristall. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]: Mn-C03 204(1), C03-O03 121(1), C03-HF 120, Mn-P1, P2, P3 220.7(3), 220.2(3), 219.7(3); Mn-C03-O03 126.5(5), Mn-C03-HF 131.3, P2-Mn-P3 168.8(1), P1-Mn-P2 94.3(1), P1-Mn-P3 96.8(1), C01-Mn-C02 177.3(2).

Eingegangen am 11. Mai 1984 [Z 828]

- [1] W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* 94 (1982) 118; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 117.
- [2] B. D. Dombek, *Adv. Catal.* 32 (1983) 325; B. D. Dombek, A. M. Harrison, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 2485; B. D. Dombek, *J. Organomet. Chem.* 250 (1983) 467.
- [3] J. A. Gladysz, *Adv. Organomet. Chem.* 20 (1982) 1; P. C. Ford: *Catalytic Activation of Carbon Monoxide*, ACS Symp. Ser. 152, American Chemical Society, Washington 1981; C. P. Casey, M. A. Andrews, D. R. McAlister, W. D. Jones, S. G. Harsy, *J. Mol. Catal.* 13 (1981) 43.
- [4] B. B. Wayland, B. A. Woods, R. Pierce, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 302.
- [5] W. K. Wong, W. Tam, C. E. Strouse, J. A. Gladysz, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1979, 530.
- [6] D. L. Thorn, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 7109.
- [7] C. P. Casey, M. A. Andrews, D. R. McAlister, J. E. Rinz, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 1927.
- [8] H. Berke, G. Weiler, *Angew. Chem.* 94 (1982) 135; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 150; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 214.
- [9] W. Tam, G.-Y. Lin, J. A. Gladysz, *Organometallics* 1 (1982) 525.
- [10] R. A. Fiato, J. L. Vidal, R. L. Pruett, *J. Organomet. Chem.* 172 (1979) C4; G. Doyle, *ibid.* 224 (1982) 355.
- [11] H. Berke, G. Weiler, *Z. Naturforsch. B* 39 (1984) 431.
- [12] 1 mmol der Komplexe **1** wird in wasserfreiem THF bei -80°C mit 1 mL einer 1 M Lösung von $\text{KHB}(\text{o-}i\text{Pr})_3$ in THF versetzt und kurz auf 20°C erwärmt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgezogen und der Rückstand in Toluol aufgenommen. Man filtriert unlösliche Bestandteile unter Schutzgas über Silicagel ab und gibt nach Einengen des Filtrats bis zur beginnenden Ausfällung Petrolether zu. Bei -40°C erhält man **2** als blaßgelbe Kristalle in 80–90% Ausbeute.
- [13] **2a**: IR (CH_2Cl_2): $\nu=2020$ (w), 1970 (vs), 1950 (s), 1580 (s) cm^{-1} (CO); $^1\text{H-NMR}$ (CD_3COCD_3 , rel. TMS, -30°C): $\delta=14.19$ (s, CHO), 7.05–7.40 (m, C_6H_5). - **2b**: IR (CH_2Cl_2): $\nu=2030$ (w), 1970 (vs), 1950 (s), 1600 (s) cm^{-1} (CO); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , rel. TMS, -30°C): $\delta=14.12$ (s, CHO), 7.0–7.3 (m, C_6H_5), 2.16 (s, CH_3). - **2c**: IR (CH_2Cl_2): $\nu=1970$ (w), 1932 (s), 1585 (s) cm^{-1} (CO); $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , rel. TMS, 35°C): $\delta=14.48$ (d, t, $J(\text{PH})=24/4$ Hz, CHO), 6.68–7.2 (m, C_6H_5).
- [14] Blaßgelbe Kristalle durch Diffusion von Pentan in eine Lösung von **2c** in Toluol. $a=1201.2(8)$, $b=2359(2)$, $c=2231(2)$ pm, $\beta=127.89(5)^{\circ}$, $V=4987.7 \cdot 10^6$ pm 3 , Raumgruppe $\text{P}2_1/\text{c}$, $Z=4$, $F_{000}=2216$, $\rho_{\text{ber}}=1.43$ g/cm 3 , $\mu(\text{MoK}\alpha)=4.4$ cm $^{-1}$, $\text{MoK}\alpha$, Graphitmonochromator, ω -Scan ($\Delta\omega=1.1^{\circ}$, $2.2 \leq \omega \leq 29.3^{\circ}$ min $^{-1}$, $1^{\circ} \leq 2\theta \leq 45^{\circ}$), $T=-60^{\circ}\text{C}$, 4360 Reflexe ($I \geq 2\sigma$). Strukturlösung: Direktmethoden (SHELXTL), Lösung in $\text{P}2_1$ -Subzelle, Transformation sämtlicher Schweratome nach $\text{P}2_1/\text{c}$. Mn, alle CO-Liganden, P- und alle übrigen O-Atome anisotrop verfeinert, H-Atome teilweise gefunden (HF), teilweise nach idealer Geometrie berechnet (388 Variable). $R_1=0.063$, $R_2=0.069$. Weitere Einzelheiten zur

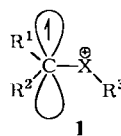
Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50879, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [15] J. Engelbrecht, T. Greiser, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* 204 (1981) 79; M. A. Bennett, G. B. Robertson, R. Watt, P. O. Whimp, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1971, 752.
- [16] M. R. Churchill, *Perspect. Struct. Chem.* 3 (1970) 126; C. P. Casey, C. A. Bunnell, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 436.

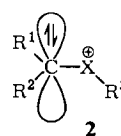
Zur Reaktivität von $\text{CH}_2\text{-X-CH}_3^{\oplus}$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) mit Elektrophilen und Nucleophilen in der Gasphase, eine FT-Ionencyclotronresonanz-Untersuchung**

Von Thomas Weiske, Hans van der Wel, Nico M. M. Nibbering und Helmut Schwarz*

Radikalkationen vom Typ **1**, die auch Ion/Dipol-Komplexe genannt werden und deren neutrale Pendant **2** oftmals unbekannt sind, scheint eine zentrale Rolle nicht nur als Intermediaten bei unimolekularen Zerfallsreaktionen, sondern auch bei der Genese organischer Moleküle im interstellaren Raum zuzukommen^[1]. Unter den vielen mittlerweile bekannten Komplexen verdienen die durch dissoziative Ionisierung (Elektronenstoßionisation von Chlor- oder Bromessigsäuremethylester) zugänglichen^[2] nichtklassischen Halonium-Radikationen **3** besondere Aufmerksamkeit, da sie ungewöhnliche Strukturmerkmale zeigen. Nach ab-initio-Berechnungen^[2b] kann **3a** am besten durch einen Komplex des Chlormethylradikals **4** mit einem Methylkation **5** beschrieben werden, wobei **5** mit einem nichtbindenden Elektronenpaar des Halogenatoms von **4** in Wechselwirkung tritt. Im Komplex **3a** ist der Spin weitgehend am C-1 (0.98 Elektronen) lokalisiert, während die positive Ladung vorwiegend auf C-2 und dessen Wasserstoffperipherie verteilt ist. Die beiden C-Cl-Bindungen sind ungleich: C¹-Cl ist mit 1.76 Å (6–31G*) um ca. 0.1 Å kürzer als C²-Cl.

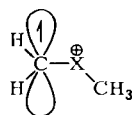


1

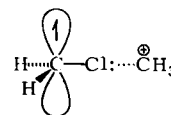


2

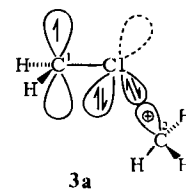
X: Halogen, OH, OAlkyl,
SH, NH $_2$, PH $_2$
R¹, R²: H, Alkyl, Halogen
R³: H, Alkyl



3a, X = Cl
3b, X = Br



4



5

*] Prof. Dr. H. Schwarz, T. Weiske
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12
Prof. Dr. N. M. M. Nibbering, H. van der Wel
Laboratory of Organic Chemistry, University of Amsterdam
Nieuwe Achtergracht 129, 1018 WS Amsterdam (Niederlande)

**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und dem NATO-Austauschprogramm zur Förderung der Wissenschaften unterstützt. Dr. S. Hammerum, Kopenhagen, danken wir für wertvolle Anregungen.

