

[9] *Arbeitsvorschrift:* 10 mmol eines 90 : 10-Gemisches von **3a** und **4a** wurden zu einer Lösung von 5 mL Methanol in 20 mL Methansulfonsäure gegeben. Die Reaktionsmischung wurde 18 h bei 20°C gerührt und auf Eis gegossen. Es wurde mit Dichlormethan extrahiert, die organische Phase mit Wasser und mit einer 2proz. NaHCO₃-Lösung gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Nach Verdampfen des Lösungsmittels im Vakuum verblieben 2.8 g (75%) (2S)-(+)-2-Brom-1-(5-Brom-6-methoxy-2-naphthyl)propan-1-on. $[\alpha]_D^{20} + 130$ ($c = 0.5$, CHCl₃). Der Enantiomerenüberschuss betrug 80% (¹H-NMR-Analyse mit dem Verschiebungssreagens Eu(hfc)).

Metallabhängigkeit von Cyclometallierung und Aren-C—H-Aktivierung bei der Photolyse von *cis*-H₂M[PP(CH₂CH₂CH₂PM₂)₃] (M=Fe, Ru) in Benzol*

Von Martin Antberg und Lutz Dahlenburg*

Die Spaltung von Kohlenwasserstoff-C—H-Bindungen an Metallzentren ist ein in der aktuellen Organometallchemie mit Vorrang bearbeitetes Problem. Neben vereinzelten Derivaten „harter“ Metallionen^[1] haben sich bisher vor allem die Ir¹- und Rh¹-Komplexfragmente (C₅R₅)(L)M (R=H, Me; L=CO, PMe₃)^[2] als potente Aren- und Alkan-Aktivatoren erwiesen. Aussichtsreich sind ferner die Ru⁰- und Os⁰-Spezies (C₆R₆)(L)M (L=Alkylphosphoran)^[3] sowie die Tetrakis(P-Ligand)-Systeme L₄M der Eisengruppenelemente. Letztere isomerisieren allerdings häufig *intramolekular* zu cyclometallierten Hydridometall(II)-Komplexen^[4], so daß von ihnen bisher nur die 16e-Teilchen (Me₂PCH₂CH₂PM₂)₂M (M=Fe, Ru, Os)^[5a-c] und [(MeO)₃P]₂(Me₃P)₂M (M=Ru, Os)^[5d] für die *intermolekulare* C—H-Spaltung taugen.

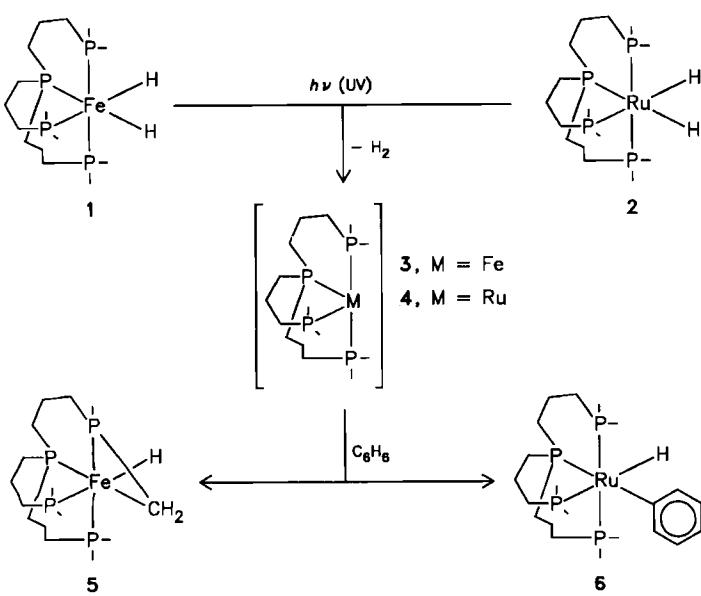
Wir haben jetzt gefunden, daß die photolytische Dehydrierung der von unserem „pp₃“-Liganden P(CH₂CH₂CH₂PM₂)₃^[6a] stabilisierten *cis*-Dihydride (pp₃)FeH₂ **1**^[6b] und (pp₃)RuH₂ **2**^[6d] in C₆H₆ je nach Zentralmetall zu *intra-* oder *intermolekularer* C—H-Aktivierung führt: Im Eisensystem wird durch komplexinterne H—CH₂P-Addition das Dreiring-Derivat **5** erhalten; hin-

gegen entsteht mit Ruthenium als Zentralatom durch H—C₆H₅-Spaltung das Phenylhydrid **6**^[7a].

5 und **6** sind elementaranalytisch und spektroskopisch^[7b-7] gesichert. Dabei schließt die dt-Aufspaltung der ¹H-gekoppelten FeC-Resonanz von **5** (*J*(PC)=13, *J*(CH₂)=148 Hz) ein durch Metallierung der Trimethylenketten gebildetes CH₂-Spaltungsprodukt aus, wie es z. B. für (dmpp)(C₇H₁₇P₂)FeH (dmpp=Me₂P(CH₂)₃PM₂, C₇H₁₈P₂) diskutiert wird^[4c].

Für beide Reaktionen postulieren wir intermediäre 16e-d⁸-Fragmente (pp₃)M **3** und **4**, da diese aufgrund ihrer gewinkelten, *cis*-ungesättigten Konfiguration besonders günstige Voraussetzungen für die oxidative C—H-Addition mitbringen^[8]. Der in unserem System erstmals zu beobachtende *metall*bedingte Übergang zwischen intra- und intermolekularer C—H-Addition dürfte auf unterschiedlicher Gruppenhäufung und Chelattringspannung in den geforderten Intermediaten **3** und **4** beruhen: Die M—Cl-Abstände der Dichlorokomplexe [FeCl₂(pp₃)], ca. 239 und 241 pm^[6c], und [RuCl₂(pp₃)], ca. 251 und 252 pm^[6d], belegen einen gegenüber dem PP₃-stabilisierten Eisenzentrum um wenigstens 10 pm aufgeweiteten Kovalenzradius des Rutheniumatoms in der gleichen Koordinationshülle. Das 16e-Ru⁰-System sollte daher gespannter und am Zentralmetall offener sein, was einerseits die Cyclometallierung zurückdrängt und andererseits die Annäherung eines Solvensmoleküls erleichtert. Wachsende Ringspannung und verminderde Gruppenhäufung diktieren nach Karsch^[4c] auch den *liganden*bedingten Reaktivitätswechsel von intermolekular addierendem [Me₂P(CH₂)₃PM₂]₂Fe zu intermolekular aktivem [Me₂P(CH₂)₂PM₂]₂Fe. Der von Werner und Gotzig^[4f, 5d] beschriebene Übergang von intermolekularer C—H-Addition durch die Ru- und Os-Spezies (Me₃P)₄M zu intermolekularer C—H-Spaltung durch die phosphitsubstituierten 16e-Teilchen [(MeO)₃P]₂(Me₃P)₂M entspricht gleichfalls einer Begünstigung der intermolekularen Reaktion bei weniger gefüllter Koordinationssphäre.

Eingegangen am 6. November,
veränderte Fassung am 30. Dezember 1985 [Z 1523]



[*] Prof. Dr. L. Dahlenburg, Dipl.-Chem. M. Antberg
Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

[**] Oligophosphan-Liganden, 16. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Degussa AG gefördert. – 15. Mitteilung: M. Antberg, L. Dahlenburg, N. Höck, C. Prengel, *Phosphorus Sulfur*, im Druck.

- [1] J. P. Rothwell, *Polyhedron* 4 (1985) 177, zit. Lit.
- [2] a) A. H. Janowicz, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 352; 105 (1983) 3929; b) M. J. Wax, J. M. Stryker, J. M. Buchanan, C. A. Kovac, R. G. Bergman, *ibid.* 106 (1984) 1121; c) R. A. Periana, R. G. Bergman, *Organometallics* 3 (1984) 508; d) J. K. Hoyano, W. A. G. Graham, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 3723; e) J. K. Hoyano, A. D. McMaster, W. A. G. Graham, *ibid.* 105 (1983) 7190; f) A. J. Rest, I. Whitell, W. A. G. Graham, J. K. Hoyano, A. D. McMaster, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 624; g) W. D. Jones, F. J. Feher, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 4240; *Organometallics* 2 (1983) 562; *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 1650.
- [3] a) H. Kletzin, H. Werner, *Angew. Chem.* 95 (1983) 916; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 873; b) H. Werner, K. Roder, *J. Organomet. Chem.* 281 (1985) C38; c) R. H. Morris, M. Shiralian, *ibid.* 260 (1984) C47.
- [4] a) H. H. Karsch, H.-F. Klein, H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* 87 (1975) 630; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 637; *Chem. Ber.* 110 (1977) 2200; b) H. H. Karsch, D. Neugebauer, *Angew. Chem.* 94 (1982) 322; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 312; c) H. H. Karsch, *Chem. Ber.* 117 (1984) 3123; d) J. W. Rathke, E. L. Muettterties, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 3272; e) H. Werner, R. Werner, *J. Organomet. Chem.* 209 (1981) C60; f) H. Werner, J. Gotzig, *Organometallics* 2 (1983) 547; g) J. Gotzig, R. Werner, H. Werner, *J. Organomet. Chem.* 285 (1985) 99.
- [5] a) J. Chatt, J. M. Davidson, *J. Chem. Soc.* 1965, 843; b) F. A. Cotton, D. L. Hunter, B. A. Frezn, *Inorg. Chim. Acta* 15 (1975) 155; c) C. A. Tolman, S. D. Ittel, A. D. English, J. P. Jesson, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 4080, 7577; 101 (1979) 1742; d) H. Werner, J. Gotzig, *J. Organomet. Chem.* 284 (1985) 73.
- [6] a) M. Antberg, C. Prengel, L. Dahlenburg, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 4170; b) Darstellung aus [(pp3)FeCl₂]_{6c} und LiAlH₄/Tetrahydrofuran in Analogie zu [(pp3)RuH₂]_{6d}; c) M. Antberg, L. Dahlenburg, *Inorg. Chim. Acta* 104 (1985) 51; d) *ibid.* 111 (1986) 73.
- [7] a) Experimentelle Bedingungen: 10⁻¹–10⁻² M Komplexlösungen, 4 h Bestrahlung (Philips HPK 125 W, Solidex-Filter) bei ca. 293 K, gasvolumen-

trische Verfolgung der H₂-Entwicklung; b) **5** (gelber Feststoff); IR (KBr): $\bar{\nu}$ = 1747 (FeH), 879 (FeCP) [4a] cm⁻¹. ¹H-NMR (360.13 MHz, C₆D₆, 297 K): δ = -0.3, -0.5 (br, je 1 H; FeCH₂), -12.2 (verbreitertes ABCDX-Spektrum; J_{PAH}) ≈ 16, J_{(P)H}) ≈ 48, J_{(PC)H}) ≈ 51, J_{(PD)H}) ≈ 66 Hz; 1 H; FeH) [7d]. ³¹P-NMR (145.79 MHz, C₆D₆/C₆H₆, 297 K): ABCD-Spektrum mit δ (P_A) = 39.3, δ (P_B) = 38.0, δ (P_C) = 22.9, δ (P_D) = -6.9, J(P_AP_B) ≈ 0 und J(P_AP_C) ≈ J(P_AP_D) ≈ J(P_BP_C) ≈ J(P_BP_D) ≈ J(P_CP_D) ≈ 44 Hz [7d]. ¹³C-NMR (90.56 MHz, C₆D₆, 297 K): δ = -25.4 (dt, J(PC) = 13, J(CH) = 148 Hz; FePC₂H₂); c) **6** (farbloser Feststoff); IR (KBr): $\bar{\nu}$ = 1808 (RuH), 3037, 1012, 733 (C₆H₅) cm⁻¹. ¹H-NMR (360.13 MHz, C₆D₆, 280 K): δ = 7.95 (m, 2 H; *ortho*), 7.18-7.10 (m, 3 H; *meta + para*) [2g, 3c], -9.01 (ddt; *trans*-J(PH) = 84.5, *cis*-J(PH) = 20.7, *cis*-J(P₂H) = 28.4 Hz; 1 H; RuH). ³¹P-NMR (145.79 MHz, C₆D₆/C₆H₆, 297 K): δ = 3.3 (dt; *cis*-J(PP) = 24, *cis*-J(PP₂) = 34 Hz; *trans*-PRuC), -0.6 (dd; *cis*-J(PP) = 24 und 34 Hz; *trans*-PRuP), -9.7 (q; *cis*-J(PP₂) = 24 Hz; *trans*-PRuH). ¹³C-NMR (20.15 MHz, C₆D₆, 297 K): δ = 150.4 (dd; J(PC) = 3 und 10 Hz; ipso), 131.9, 130.6 (je s; *ortho*), 125.5, 124.5 (je s; *meta*), 119.9 (s; *para*) [7e]; d) ABCD-Zuordnung willkürlich; e) B. E. Mann, B. F. Taylor: ¹³C NMR Data for Organometallic Compounds, Academic Press, London 1981; f) die spektroskopischen Daten ermöglichen es nicht, zwischen den durch die Formelbilder dargestellten Koordinationsmodellen und isomeren Strukturen mit vertauschten MH- und MC-Bausteinen zu unterscheiden.

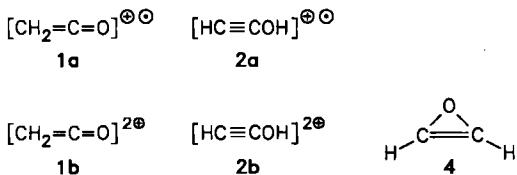
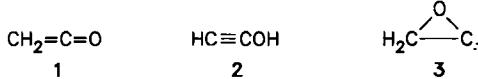
[8] J.-Y. Saillard, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 2006.

Hydroxyacetylen: Erzeugung und Charakterisierung des Neutralmoleküls, Radikalkations und Dikations in der Gasphase**

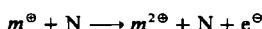
Von Ben van Baar, Thomas Weiske, Johan K. Terlouw und Helmut Schwarz*

Professor David Ginsburg zum 65. Geburtstag gewidmet

Ab-initio-MO-Berechnungen wurden sowohl für C₂H₂O^{1a} als auch C₂H₂O^{2a}^{1b} und C₂H₂O^{2b}^{1c} durchgeführt. Für neutrale C₂H₂O-Moleküle sagt die Theorie neben dem schon lange bekannten Keten **1** noch Hydroxyacetylen (Ethinol) **2**, das Carben Oxiranylid **3** und Oxiren **4** als zumindest in der Gasphase stabile Moleküle voraus. **4** dürfte sich aber wegen der niedrigen Barriere für die Isomerisierung **4** → **1** kaum jemals als stabiles Teilchen erzeugen lassen². Für C₂H₂O^{2a} und C₂H₂O^{2b} wird vorausgesagt^{1b,c}, daß neben **1a** und **1b** auch **2a** und **2b** in der Gasphase stabil sein sollten. Wir haben nun stabiles **2**, **2a** und **2b** im Massenspektrometer erzeugt und charakterisiert.



Im Tandem-Massenspektrometer^{3,4} lassen sich Dikationen aus Monokationen durch „charge stripping“-Massenspektrometrie⁵ herstellen



[*] Prof. Dr. H. Schwarz, Dr. T. Weiske
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

Dr. J. K. Terlouw, B. van Baar
Analytical Chemistry Laboratory, University of Utrecht
Croesestraat 77, NL-3522 AD Utrecht (Niederlande)

[**] Diese Arbeit wurde durch den Fonds der Chemischen Industrie und die Deutsche Forschungsgemeinschaft gefördert. J. K. T. dankt dem Deutschen Akademischen Austauschdienst (DAAD) für ein Stipendium.

und Monokationen durch Reaktion mit Metalldämpfen oder inerten Gasen wie Xenon neutralisieren⁶.



Die so erzeugten Neutralmoleküle können anschließend in einem Stoßexperiment erneut ionisiert (Neutralization-Reionization Mass Spectrometry, NRMS^{6f}) und anhand ihrer stoßinduzierten Zerfälle charakterisiert werden⁷.

Das Radikalkation $[\text{HC}\equiv\text{COH}]^{\oplus\ominus}$ **2a** von Hydroxyacetylen lässt sich bequem durch Decarbonylierung von $[\text{HC}\equiv\text{C-COOH}]^{\oplus\ominus}$ (70 eV-Elektronenstoßionisation) erzeugen. Das Stoßaktivierungs(CA)-Spektrum von **2a** (Abb. 1B) ist völlig verschieden von dem von **1a** (Abb. 1A); dies beweist, daß **2a** und **1a** innerhalb der massenspektrometrischen Zeitskala ($t > 10^{-5}$ s) nicht isomerisieren. Ferner enthalten die Spektren auch Signale strukturdiagnostischer Abspaltungen.

Bei **2a** ist der HC-Verlust (m/z 29) wesentlich ausgeprägter als die Bildung von m/z 28 (Verlust von H₂C oder HC und H), während für **1a** das Umgekehrte zutrifft. Analog tritt im CA-Spektrum von **1a** ein Signal für die Abspaltung von Sauerstoff auf (m/z 26), das bei **2a** fast vollständig fehlt. Dem schwachen Signal bei m/z 17 (OH⁺) im Spektrum von **2a** entspricht bei **1a** ein Signal bei m/z 16. Unsere Analyse wird bestätigt durch die Untersuchung von $[\text{HC}\equiv\text{C-CO}_2\text{H}]^{\oplus\ominus}$, aus dem durch Decarbonylierung deuterierter **2a** $[\text{HC}\equiv\text{C-OD}]^{\oplus\ominus}$ entsteht (Abb. 1C). Die gefundenen Massenverschiebungen (m/z 29 → m/z 30; m/z 17 → m/z 18, m/z 25 → m/z 25) sind in Einklang mit der Analyse des Spektrums von **2a**.

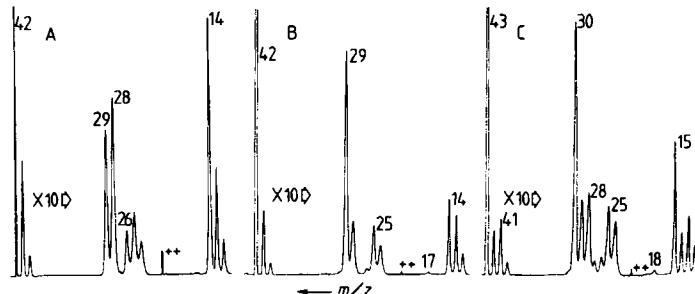
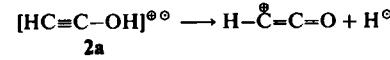


Abb. 1. Stoßaktivierungs(CA)-Massenspektren von A) $[\text{CH}_2=\text{C=O}]^{2+}$ **1a**, B) $[\text{HC}\equiv\text{COH}]^{2+}$ **2a**, C) $[\text{HC}\equiv\text{COD}]^{2+}$.

Die Bildungsenthalpien von **2a** wurden zu $\Delta H_f^0 \leq 247$ kcal/mol aus der Auftrettsenergie, AE, für die Abspaltung von CO aus metastabilem $[\text{HC}\equiv\text{C-CO}_2\text{H}]^{\oplus\ominus}$ ermittelt. Folgende Werte wurden benutzt: AE = 11.4 ± 0.2 eV (bestimmt nach der Burgers/Holmes-Methode^{8j}), $\Delta H_f^0(\text{CO}) = -26.4$ kcal/mol⁹, $\Delta H_f^0(\text{HC}\equiv\text{C-CO}_2\text{H}) = -42$ kcal/mol¹⁰. Das Ion **2a** ist um 36 kcal/mol weniger stabil als sein Isomer **1a**; die Theorie^{1b} sagt einen Unterschied von 45 kcal/mol voraus¹¹.

Weiteren Einblick in die Gasphasenchemie von **1a** und **2a** liefert die Untersuchung der unimolekularen Zerfallsprozesse. Angeregtes **1a** zerfällt unimolekular zu CH_2^{\oplus} und CO, mit einer Translationsenergie (T_k) von $T_{0.5} = 2.0$ meV^{12,13}. Nimmt man an, daß der direkte Bindungsbruch



keine Aktivierungsenergie der Rückreaktion aufweist, dann läßt sich aus den Bildungsenthalpien von **2a** (247