

[9] *Arbeitsvorschrift*: 10 mmol eines 90:10-Gemischs 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. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Verdampfen des Lösungsmittels im Vakuum verblieben 2.8 g (75%) (2*S*)-(+)-2-Brom-1-(5-Brom-6-methoxy-2-naphthyl)propan-1-on.  $[\alpha]_D^{20} + 130$  ( $c = 0.5$ , CHCl<sub>3</sub>). Der Enantiomerenüberschuß betrug 80% (<sup>1</sup>H-NMR-Analyse mit dem Verschiebungsreagens Eu(hfc)<sub>3</sub>).

## Metallabhängigkeit von Cyclometallierung und Aren-C–H-Aktivierung bei der Photolyse von *cis*-H<sub>2</sub>M[P(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PM<sub>2</sub>)<sub>3</sub>] (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<sup>[1]</sup> haben sich bisher vor allem die Ir<sup>I</sup>- und Rh<sup>I</sup>-Komplexfragmente (C<sub>5</sub>R<sub>5</sub>)(L)M (R = H, Me; L = CO, PMe<sub>3</sub>)<sup>[2]</sup> als potente Aren- und Alkan-Aktivatoren erwiesen. Aussichtsreich sind ferner die Ru<sup>0</sup>- und Os<sup>0</sup>-Spezies (C<sub>6</sub>R<sub>6</sub>)(L)M (L = Alkylphosphan)<sup>[3]</sup> sowie die Tetrakis(P-Ligand)-Systeme L<sub>4</sub>M der Eisengruppenelemente. Letztere isomerisieren allerdings häufig intramolekular zu cyclometallierten Hydridometall(II)-Komplexen<sup>[4]</sup>, so daß von ihnen bisher nur die 16e-Teilchen (Me<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PM<sub>2</sub>)<sub>2</sub>M (M = Fe, Ru, Os)<sup>[5a–c]</sup> und [(MeO)<sub>3</sub>P]<sub>2</sub>(Me<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>M (M = Ru, Os)<sup>[5d]</sup> für die intermolekulare C–H-Spaltung taugen.

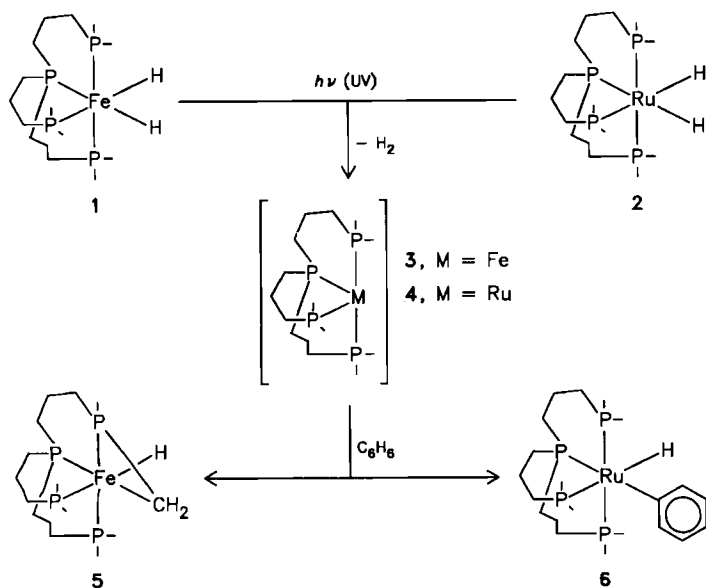
Wir haben jetzt gefunden, daß die photolytische Dehydrierung der von unserem „pp<sub>3</sub>“-Liganden P(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PM<sub>2</sub>)<sub>3</sub><sup>[6a]</sup> stabilisierten *cis*-Dihydride (pp<sub>3</sub>)FeH<sub>2</sub> **1**<sup>[6b]</sup> und (pp<sub>3</sub>)RuH<sub>2</sub> **2**<sup>[6d]</sup> in C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> je nach Zentralmetall zu *intra*- oder *intermolekularer* C–H-Aktivierung führt: Im Eisensystem wird durch komplexinterne H–CH<sub>2</sub>P-Addition das Dreiring-Derivat **5** erhalten; hin-

gegen entsteht mit Ruthenium als Zentralatom durch H–C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Spaltung das Phenylhydrid **6**<sup>[7a]</sup>.

**5** und **6** sind elementaranalytisch und spektroskopisch<sup>[7b–f]</sup> gesichert. Dabei schließt die dt-Aufspaltung der <sup>1</sup>H-gekoppelten FeC-Resonanz von **5** ( $J(\text{PC}) = 13$ ,  $J(\text{CH}_2) = 148$  Hz) ein durch Metallierung der Trimethylen-Ketten gebildetes CH<sub>2</sub>-Spaltungsprodukt aus, wie es z. B. für (dmpp)(C<sub>7</sub>H<sub>17</sub>P<sub>2</sub>)FeH (dmpp = Me<sub>2</sub>P(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>PM<sub>2</sub>, C<sub>7</sub>H<sub>18</sub>P<sub>2</sub>) diskutiert wird<sup>[4c]</sup>.

Für beide Reaktionen postulieren wir intermediäre 16e-d<sup>8</sup>-Fragmente (pp<sub>3</sub>)M **3** und **4**, da diese aufgrund ihrer gewinkelten, *cis*-ungesättigten Konfiguration besonders günstige Voraussetzungen für die oxidative C–H-Addition mitbringen<sup>[8]</sup>. Der in unserem System erstmals zu beobachtende *metallbedingte* Übergang zwischen intra- und intermolekularer C–H-Addition dürfte auf unterschiedlicher Gruppenthäufung und Chelatringsspannung in den geforderten Intermediaten **3** und **4** beruhen: Die M–Cl-Abstände der Dichlorokomplexe [FeCl<sub>2</sub>(pp<sub>3</sub>)], ca. 239 und 241 pm<sup>[6c]</sup>, und [RuCl<sub>2</sub>(pp<sub>3</sub>)], ca. 251 und 252 pm<sup>[6d]</sup>, belegen einen gegenüber dem PP<sub>3</sub>-stabilisierten Eisenzentrum um wenigstens 10 pm aufgeweiteten Kovalenzradius des Rutheniumatoms in der gleichen Koordinationshülle. Das 16e-Ru<sup>0</sup>-System sollte daher gespannter und am Zentralmetall offener sein, was einerseits die Cyclometallierung zurückdrängt und andererseits die Annäherung eines Solvensmoleküls erleichtert. Wachsende Ringspannung und verminderte Gruppenthäufung diktiert nach Karsch<sup>[4c]</sup> auch den *ligandenbedingten* Reaktivitätswechsel von intramolekular addierendem [Me<sub>2</sub>P(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>PM<sub>2</sub>]<sub>2</sub>Fe zu intermolekular aktivem [Me<sub>2</sub>P(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>PM<sub>2</sub>]<sub>2</sub>Fe. Der von Werner und Gotzig<sup>[4f, 5d]</sup> beschriebene Übergang von intramolekularer C–H-Addition durch die Ru- und Os-Spezies (Me<sub>3</sub>P)<sub>4</sub>M zu intermolekularer C–H-Spaltung durch die phosphitsubstituierten 16e-Teilchen [(MeO)<sub>3</sub>P]<sub>2</sub>(Me<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>M entspricht gleichfalls einer Begünstigung der intermolekularen Reaktion bei weniger gefüllter Koordinationsosphäre.

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. Whittell, W. A. G. Graham, J. K. Hoyano, A. D. McMaster, *J. Chem. Soc. 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. Muetterties, *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. Frenz, *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 [(pp<sub>3</sub>)FeCl<sub>2</sub>] [6c] und LiAlH<sub>4</sub>/Tetrahydrofuran in Analogie zu [(pp<sub>3</sub>)RuH<sub>2</sub>] [6d]; c) M. Antberg, L. Dahlenburg, *Inorg. Chim. Acta* 104 (1985) 51; d) *ibid.* 111 (1986) 73.
- [7] a) Experimentelle Bedingungen: 10<sup>−1</sup>–10<sup>−2</sup> M Komplexlösungen, 4 h Bestrahlung (Philips HPK 125 W, Solidex-Filter) bei ca. 293 K, gasvolum-

trische Verfolgung der H<sub>2</sub>-Entwicklung; b) **5** (gelber Feststoff); IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1747 (FeH), 879 (FeC $\dot{P}$ ) [4a] cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (360.13 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 297 K):  $\delta$  = -0.3, -0.5 (br, je 1 H; FeCH<sub>2</sub>), -12.2 (verbreitertes ABCDX-Spektrum; J(P<sub>A</sub>H)  $\approx$  16, J(P<sub>B</sub>H)  $\approx$  48, J(P<sub>C</sub>H)  $\approx$  51, J(P<sub>D</sub>H)  $\approx$  66 Hz; 1 H; FeH) [7d]. <sup>31</sup>P-NMR (145.79 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, 297 K): ABCD-Spektrum mit  $\delta$ (P<sub>A</sub>) = 39.3,  $\delta$ (P<sub>B</sub>) = 38.0,  $\delta$ (P<sub>C</sub>) = 22.9,  $\delta$ (P<sub>D</sub>) = -6.9, J(P<sub>A</sub>P<sub>B</sub>)  $\approx$  0 und J(P<sub>A</sub>P<sub>C</sub>)  $\approx$  J(P<sub>A</sub>P<sub>D</sub>)  $\approx$  J(P<sub>B</sub>P<sub>C</sub>)  $\approx$  J(P<sub>B</sub>P<sub>D</sub>)  $\approx$  J(P<sub>C</sub>P<sub>D</sub>)  $\approx$  44 Hz [7d]. <sup>13</sup>C-NMR (90.56 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 297 K):  $\delta$  = -25.4 (dt, J(PC) = 13, J(CH) = 148 Hz; FePCH<sub>2</sub>); c) **6** (farbloser Feststoff); IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1808 (RuH), 3037, 1012, 733 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (360.13 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 280 K):  $\delta$  = 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(P<sub>2</sub>H) = 28.4 Hz; 1 H; RuH). <sup>31</sup>P-NMR (145.79 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, 297 K):  $\delta$  = 3.3 (dt; *cis*-J(PP) = 24, *cis*-J(PP<sub>2</sub>) = 34 Hz; *trans*-PRuC), -0.6 (dd; *cis*-J(PP) = 24 und 34 Hz; *trans*-PRuP), -9.7 (q; *cis*-J(PP<sub>2</sub>) = 24 Hz; *trans*-PRuH). <sup>13</sup>C-NMR (20.15 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 297 K):  $\delta$  = 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: <sup>13</sup>C 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.

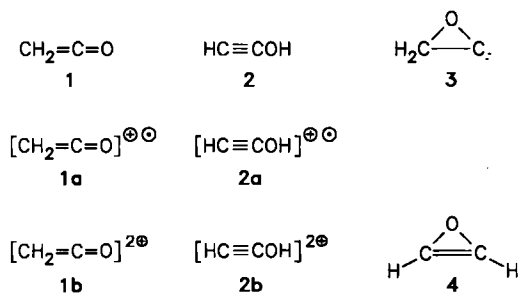
[8] J.-Y. Saillard, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 2006.

## Hydroxyacetylen: Erzeugung und Charakterisierung des Neutalmoleküls, Radikalkations und Dikations in der Gasphase\*\*

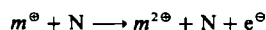
Von Ben van Baar, Thomas Weiske, Johan K. Terlouw und Helmut Schwarz\*

Professor David Ginsburg zum 65. Geburtstag gewidmet

Ab-initio-MO-Berechnungen wurden sowohl für C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sup>[1a]</sup> als auch C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sup>•+</sup>[1b] und C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sup>2+</sup>[1c] durchgeführt. Für neutrale C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O-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 lassen<sup>[2]</sup>. Für C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sup>•+</sup> und C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sup>2+</sup> wird vorausgesagt<sup>[1b,c]</sup>, 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<sup>[3,4]</sup> lassen sich Dikationen aus Monokationen durch „charge stripping“-Massenspektrometrie<sup>[5]</sup> herstellen

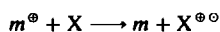


\* Prof. Dr. H. Schwarz, Dr. T. Weiske  
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität  
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

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 Metaldämpfen oder inerten Gasen wie Xenon neutralisieren<sup>[6]</sup>.



Die so erzeugten Neutalmoleküle können anschließend in einem Stoßexperiment erneut ionisiert (Neutralization-Reionization Mass Spectrometry, NRMS<sup>[6]</sup>) und anhand ihrer stoßinduzierten Zerfälle charakterisiert werden<sup>[7]</sup>.

Das Radikalkation [HC≡COH]<sup>•+</sup> **2a** von Hydroxyacetylen läßt sich bequem durch Decarbonylierung von [HC≡C-COOH]<sup>•+</sup> (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 strukturiert diagnostischer Abspaltungen.

Bei **2a** ist der HC-Verlust ( $m/z$  29) wesentlich ausgeprägter als die Bildung von  $m/z$  28 (Verlust von H<sub>2</sub>C 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<sup>•</sup>) im Spektrum von **2a** entspricht bei **1a** ein Signal bei  $m/z$  16. Unsere Analyse wird bestätigt durch die Untersuchung von [HC≡C-CO<sub>2</sub>D]<sup>•+</sup>, aus dem durch Decarbonylierung deuteriertes **2a** [HC≡C-OD]<sup>•+</sup> entsteht (Abb. 1C). Die gefundenen Massenverschiebungen ( $m/z$  29 →  $m/z$  30;  $m/z$  17 →  $m/z$  18,  $m/z$  25 →  $m/z$  26) sind in Einklang mit der Analyse des Spektrums von **2a**.

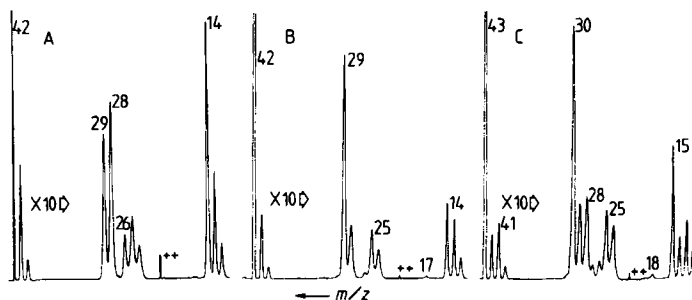
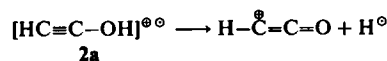


Abb. 1. Stoßaktivierungs(CA)-Massenspektren von A) [CH<sub>2</sub>=C=O]<sup>•+</sup> **1a**, B) [HC≡COH]<sup>•+</sup> **2a**, C) [HC≡COD]<sup>•+</sup>.

Die Bildungsenthalpien von **2a** wurden zu  $\Delta H_f^\circ \leq 247$  kcal/mol aus der Auftretensenergie, AE, für die Abspaltung von CO aus metastabilem [HC≡C-CO<sub>2</sub>H]<sup>•+</sup> ermittelt. Folgende Werte wurden benutzt: AE =  $11.4 \pm 0.2$  eV (bestimmt nach der Burgers/Holmes-Methode<sup>[8]</sup>),  $\Delta H_f^\circ$ (CO) = -26.4 kcal/mol<sup>[9]</sup>,  $\Delta H_f^\circ$ (HC≡C-CO<sub>2</sub>H) = -42 kcal/mol<sup>[10]</sup>. Das Ion **2a** ist um 36 kcal/mol weniger stabil als sein Isomer **1a**; die Theorie<sup>[1b]</sup> sagt einen Unterschied von 45 kcal/mol voraus<sup>[11]</sup>.

Weiteren Einblick in die Gasphasenchemie von **1a** und **2a** liefert die Untersuchung der unimolekularen Zerfallsprozesse. Angeregtes **1a** zerfällt unimolekular zu CH<sub>2</sub><sup>•+</sup> und CO, mit einer Translationsenergie ( $T_k$ ) von  $T_{0.5} = 2.0$  meV<sup>[12,13]</sup>. Nimmt man an, daß der direkte Bindungsbruch



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