

trische Verfolgung der H₂-Entwicklung; b) **5** (gelber Feststoff); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1747 (FeH), 879 (FeC \dot{P}) [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(P_AH) \approx 16, J(P_BH) \approx 48, J(P_CH) \approx 51, J(P_DH) \approx 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) \approx 0 und J(P_AP_C) \approx J(P_AP_D) \approx J(P_BP_C) \approx J(P_BP_D) \approx J(P_CP_D) \approx 44 Hz [7d]. ¹³C-NMR (90.56 MHz, C₆D₆, 297 K): δ = -25.4 (dt, J(PC) = 13, J(CH) = 148 Hz; FePCH₂); c) **6** (farbloser Feststoff); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 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.

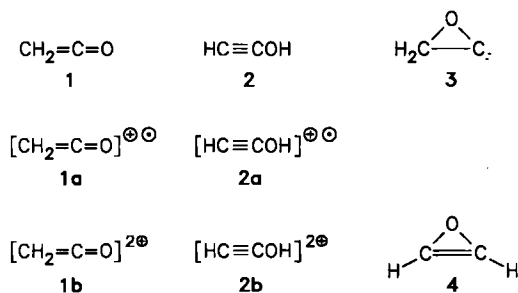
[8] J.-Y. Saillard, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 2006.

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

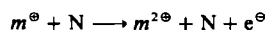
Von Ben van Baar, Thomas Weiske, Johan K. Terlouw und Helmut Schwarz*

Professor David Ginsburg zum 65. Geburtstag gewidmet

Ab-initio-MO-Berechnungen wurden sowohl für C₂H₂O^[1a] als auch C₂H₂O^{•+}[1b] und C₂H₂O²⁺[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 lassen^[2]. Für C₂H₂O^{•+} und C₂H₂O²⁺ 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“-Massenspektrometrie^[5] herstellen

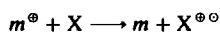


* Prof. Dr. H. Schwarz, Dr. T. Weiske
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

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^[6].



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

Das Radikalkation [HC≡COH]^{•+} **2a** von Hydroxyacetylen läßt sich bequem durch Decarbonylierung von [HC≡C-COOH]^{•+} (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 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 [HC≡C-CO₂D]^{•+}, aus dem durch Decarbonylierung deuteriertes **2a** [HC≡C-OD]^{•+} 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**.

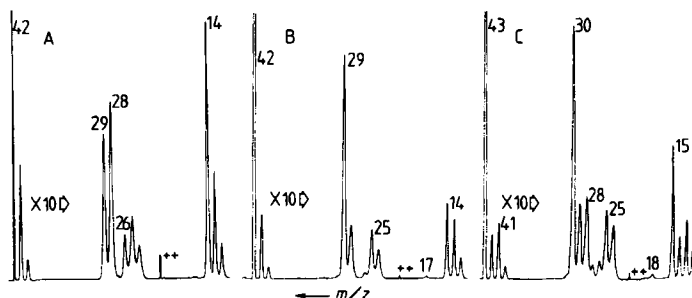
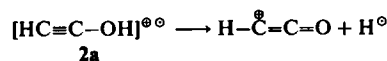


Abb. 1. Stoßaktivierungs(CA)-Massenspektren von A) [CH₂=C=O]^{•+} **1a**, B) [HC≡COH]^{•+} **2a**, C) [HC≡COD]^{•+}.

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-CO₂H]^{•+} ermittelt. Folgende Werte wurden benutzt: AE = 11.4 ± 0.2 eV (bestimmt nach der Burgers/Holmes-Methode^[8]), ΔH_f° (CO) = -26.4 kcal/mol^[9], ΔH_f° (HC≡C-CO₂H) = -42 kcal/mol^[10]. Das Ion **2a** ist um 36 kcal/mol weniger stabil als sein Isomer **1a**; die Theorie^[1b] sagt einen Unterschied von 45 kcal/mol voraus^[11].

Weiteren Einblick in die Gasphasenchemie von **1a** und **2a** liefert die Untersuchung der unimolekularen Zerfallsprozesse. Angeregtes **1a** zerfällt unimolekular zu CH₂^{•+} 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

kcal/mol) und denen der Produkte ($\text{H}-\overset{\cdot}{\text{C}}=\text{C}=\text{O}$: 263 kcal/mol^[6d]; H° : 52 kcal/mol^[9]) eine Aktivierungsenergie von 68 kcal/mol abschätzen. Da für die Isomerisierung $2\text{a} \rightarrow 1\text{a}$ die Theorie einen Wert von 79 kcal/mol vorausagt, sollte 2a unimolekular unter Verlust von H° (oder D° aus $[\text{HC}\equiv\text{COD}]^{\oplus\oplus}$) zerfallen. 2a geht jedoch ausschließlich unter Abspaltung von CO in CH_2^{\oplus} über. Dieser Befund und die Tatsache, daß diese Reaktion eine wesentlich größere Translationsenergie ($T_{0.5} = 26$ meV) als der direkte Zerfall von 1a freisetzt, haben drei Konsequenzen: 1) CH_2^{\oplus} wird aus 2a nicht als kaltes Kation, sondern mit Überschußenergie erzeugt. 2) Vor dem Zerfall isomerisiert 2a zu angeregtem 1a ; dieser Schritt scheint in der Sequenz $2\text{a} \rightarrow 1\text{a} \rightarrow \text{CH}_2^{\oplus}$ geschwindigkeitsbestimmend zu sein. Aus den thermochemischen Daten für 2a , CH_2^{\oplus} und CO läßt sich abschätzen, daß die Barriere E^0 für die Isomerisierung $2\text{a} \rightarrow 1\text{a}$ mindestens 60 kcal/mol beträgt. 3) Für den Verlust von H° aus 2a muß es eine signifikante Barriere geben, die so groß ($60 < E^0 < 79$ kcal/mol) sein muß, daß die Isomerisierung zu 1a dem direkten Zerfall überlegen ist.

Hydroxyacetylen $\text{HC}\equiv\text{COH}$ 2 ist 36 kcal/mol^[1] weniger stabil als Keten 1; die hohe Barriere von 73 kcal/mol für die unimolekulare Isomerisierung $2 \rightarrow 1$ deutet allerdings darauf hin, daß einmal erzeugtes 2 wenigstens in der Gasphase stabil sein sollte. In einem NRMS-Experiment haben wir massenselektiertes 2a in einer Tandem-CA-Zelle^[6d] mit Xe neutralisiert; die nicht neutralisierten Ionen wurden durch eine Deflektorelektrode abgelenkt. In einer zweiten CA-Zelle haben wir den Molekularstrahl von so erhaltenen hochbeschleunigten Neutralkmolekülen 2 durch Stoßanregung mit He zu 2a reionisiert und das Stoßaktivierungsspektrum registriert. In Abbildung 2 sind die NRMS-Spektren von 1a , 2a und $[\text{HC}\equiv\text{COD}]^{\oplus\oplus}$ wiedergegeben. Der Vergleich der Spektren wie auch die strukturierten Abspaltungen lassen keinen Zweifel daran, daß die Neutralisation von $[\text{HC}\equiv\text{COH}]^{\oplus\oplus}$ 2a stabiles Hydroxyacetylen 2 liefert, das unter den Reaktionsbedingungen nicht zum thermodynamisch stabileren Keten 1 isomerisiert^[14].

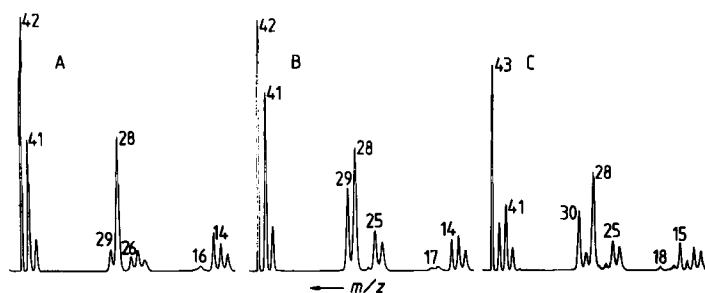


Abb. 2. Neutralisations-Reionisations(NR)-Massenspektren von A) $[\text{CH}_2=\text{C}=\text{O}]^{\oplus\oplus}$ 1a , B) $[\text{HC}=\text{COH}]^{\oplus\oplus}$ 2a , C) $[\text{HC}\equiv\text{COD}]^{\oplus\oplus}$.

Das Dikation $[\text{HC}\equiv\text{COH}]^{2\oplus}$ 2b von Hydroxyacetylen ist nach MP2/6-31G**//4-31G-Rechnungen um ca. 59 kcal/mol weniger stabil als 1b ^[14]. Das Dikation 1b ist durch „charge stripping“ aus 1a zugänglich; die Ionisierungsenergie für den Prozeß $1\text{a} \rightarrow 1\text{b} + e^\oplus$ wurde zu 18,6 eV bestimmt^[14]. Daß auch 2a unter „charge stripping“-Bedingungen ein stabiles Dikation bildet, ist bereits an dem scharfen Signal bei m/z 21 in Abbildung 1B erkennbar. Für die Ionisierungsenergie der Reaktion $2\text{a} \rightarrow 2\text{b} + e^\oplus$ liefern erste Messungen einen Wert von 18–19 eV. ab-initio-MO-Rechnungen (MP2/6-31G**//4-31G) ergeben für die adiabatische Ionisierung von 2a einen Wert von

18,6 eV^[14]; für den vertikalen Übergang zum Triplett-Grundzustand von 2b wurde kürzlich^[15] ein Wert von 18,5 eV berechnet (MP3/6-31G**//6-31G*).

Fazit: Während für die Keto/Enol-Tautomere von neutralen wie einfach und doppelt geladenen Paaren viele Beispiele existieren, liefert der vorliegende Beitrag den ersten Beleg, daß das von der Theorie als stabil vorausgesagte Hydroxyacetylen 2 – das einfachste Inol – und auch dessen Radikal- 2a und Dikation 2b in der Gasphase existenzfähig sind.

Eingegangen am 8. November,
veränderte Fassung am 19. Dezember 1985 [Z 1526]

- [1] a) W. J. Bouma, R. H. Nobes, L. Radom, C. E. Woodward, *J. Org. Chem.* 47 (1982) 1869; b) W. J. Bouma, P. M. W. Gill, L. Radom, *Org. Mass Spectrom.* 19 (1984) 610; c) W. Koch, F. Maquin, D. Stahl, H. Schwarz, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 1679.
- [2] G. Maier, H. P. Reisenauer, T. Sayrac, *Chem. Ber.* 115 (1982) 2192.
- [3] F. W. McLafferty (Hrsg.): *Tandem Mass Spectrometry*, Wiley-Interscience, New York 1983.
- [4] J. L. Holmes, *Org. Mass Spectrom.* 20 (1985) 169.
- [5] Übersicht: W. Koch, F. Maquin, D. Stahl, H. Schwarz, *Chimia* 39 (1985) 376.
- [6] Ausgewählte Literatur: a) P. O. Danis, C. Wesdemiotis, F. W. McLafferty, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 7454; b) P. C. Burgers, J. L. Holmes, A. A. Mommers, J. K. Terlouw, *Chem. Phys. Lett.* 102 (1983) 1; c) P. C. Burgers, J. L. Holmes, A. A. Mommers, J. E. Szulejko, J. K. Terlouw, *Org. Mass Spectrom.* 19 (1984) 442; d) J. L. Holmes, A. A. Mommers, J. K. Terlouw, C. E. C. A. Hop, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.*, im Druck.
- [7] Übersicht: K. Levsen, H. Schwarz, *Mass Spectrom. Rev.* 2 (1983) 77.
- [8] P. C. Burgers, J. L. Holmes, *Org. Mass Spectrom.* 17 (1982) 123.
- [9] H. M. Rosenstock, K. Draxl, B. W. Steiner, J. T. Herron, *J. Phys. Chem. Ref. Data Suppl.* 1, 6 (1977).
- [10] J. L. Holmes, persönliche Mitteilung.
- [11] Die Energiedifferenz Hydroxyacetylen – Keten nimmt beim Übergang von den Neutralkmolekülen $2/1$ zu den Radikalkationen $2\text{a}/1\text{a}$ zu, während sie bei Enol/Keto-Tautomeren ausnahmslos abnimmt; Übersicht: H. Schwarz, *Proc. 10. Intern. Mass Spectrom. Conf.*, Swansea 1985, im Druck.
- [12] R. Stockbauer, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* 25 (1977) 401; N. J. Hijazi, J. L. Holmes, J. K. Terlouw, *Org. Mass Spectrom.* 14 (1979) 119.
- [13] J. C. Lorquet, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* 38 (1981) 343.
- [14] Das relativ intensive Signal bei m/z 28 im NRMS von 1a ist auf die mit hohem Wirkungsquerschnitt [6d] erfolgende Ionisierung von CO in der zweiten Stoßzelle zurückzuführen; das CO entsteht beim Zerfall von 1a in der ersten Stoßzelle.
- [15] W. Koch, unveröffentlicht.

Komplexstabilisierung von Dischwefeldioxid bei der Fragmentierung von Thiiran-S-oxid an Bis(triphenylphosphan)platin(0)**

Von Ingo-Peter Lorenz* und Jürgen Kull

Die komplexchemische Fixierung von Schwefelmonoxid gelingt nach mehreren Methoden; vorteilhaft ist die Fragmentierung von Thiiran-S-oxid in Gegenwart koordinativ ungesättigter oder substitutionslabiler Übergangsmetallkomplexe^[1–3]. Dabei sind zwei Reaktionsmechanismen denkbar: 1. primäre Fragmentierung von $\text{C}_2\text{H}_4\text{SO}$ mit in-situ-Komplexstabilisierung von SO; 2. primäre Koordination von $\text{C}_2\text{H}_4\text{SO}$ mit nachfolgender Ethen-Eliminierung (Schema 1). Es wurde vermutet, daß bei der Synthese von $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{SO}$ der zweite Reaktionsweg beschritten wird^[3]; dafür sprechen auch ^{31}P -NMR-Hinweise^[2b].

[*] Prof. Dr. I.-P. Lorenz, cand. chem. J. Kull
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der NATO (R.G. 116/81) und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert; Prof. Dr. G. van Koten, Amsterdam, danken wir für wertvolle Diskussionen.