

Massenspektrometer erhitzt (Kontakt eines  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ -gefüllten Quarz-Tiegels mit dem Ionenblock; Vakuum-Generator ZAB-2F, 150°C), oder es werden die beim Erhitzen von  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  in einem evakuierten Glaskolben auf ca. 120°C (Ölbadtemperatur) gebildeten gasförmigen Produkte über eine Strecke von > 30 cm in die Ionenquelle des Massenspektrometers geleitet. Man beobachtet nach Elektronenstoßionisation (Ionisierungsenergie 70 eV, Emissionsstrom 50  $\mu\text{A}$ ) Signale bei  $m/z$  17 ( $\text{NH}_3^{\oplus\ominus}$ ), 18 ( $\text{H}_2\text{O}^{\oplus\ominus}$ ,  $\text{NH}_4^{\oplus}$ ), 44 ( $\text{CO}_2^{\oplus\ominus}$ ) und 62. Obwohl die Signalintensitäten stark schwanken und das Signal bei  $m/z$  62 weniger als 1% der Intensität des Signals bei  $m/z$  44 hat, ist das Signal/Rausch-Verhältnis für  $m/z$  62 immer noch besser als 100:1. Die exakte Massenbestimmung liefert für  $m/z$  62 einen Wert von 62.00002 Dalton, der nur mit der Elementarzusammensetzung  $\text{CH}_2\text{O}_3$  (62.00039 Dalton) verträglich ist; für die nächstbeste Kombination,  $\text{CH}_4\text{NO}_2$ , ist die berechnete Masse 62.02401 Dalton. Das Fehlen eines Signals bei  $m/z$  79 wie auch das eines Übergangssignals für die Reaktion



weisen darauf hin, daß  $\text{CH}_2\text{O}_3^{\oplus\ominus}$  durch direkte Ionisation der entsprechenden Neutralverbindung entstanden sein muß und nicht durch  $\text{NH}_3$ -Verlust aus  $\text{NH}_4\text{HCO}_3^{\oplus\ominus}$  erzeugt worden ist. Unterschreitet die Verdampfungstemperatur einen bestimmten Wert (ca. 100°C), so verschwindet  $m/z$  62, und die übrigen Signalintensitäten werden ebenfalls stark reduziert.

Massenselektion des Ions  $m/z$  62 (MSMS-Experiment<sup>[8]</sup>), gefolgt von Stoßaktivierung (Collisional Activation<sup>[9]</sup>), liefert das CA-Massenspektrum in Abbildung 1a. Ausgeprägter Verlust von  $\text{OH}^\ominus$  via direkte  $\alpha$ -Spaltung ( $\rightarrow m/z$  45), wie auch Abspaltung von  $\text{H}_2\text{O}$  als Neutralteilchen ( $\rightarrow m/z$  44) oder als Ion ( $m/z$  18), sind verträglich mit dem Vorschlag, daß es sich bei dem zu  $m/z$  62 gehörenden Ion um  $2^{\oplus\ominus}$ , das Radikalkation der Kohlensäure, handelt.

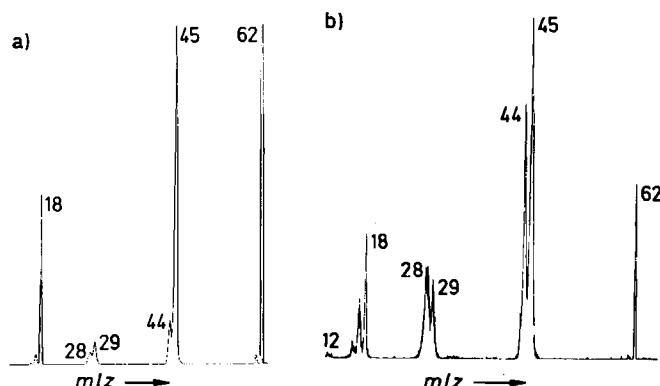


Abb. 1. a) CA-Massenspektrum (Stoßgas: Helium) von massenselektierten  $\text{CH}_2\text{O}_3^{\oplus\ominus}$ -Ionen ( $m/z$  62), erzeugt durch Thermolyse von  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  und anschließende 70 eV-Ionisation. - b) NRM-Spektrum von  $\text{CH}_2\text{O}_3^{\oplus\ominus}$  (Neutralisationsgas: Xenon; Ionisationsgas: Sauerstoff).

Ermöglicht durch Neutralisations-Reionisations-Experimente (NRMS<sup>[10]</sup>), durch die wir jüngst exotische Moleküle wie  $\text{HC}\equiv\text{COH}^{[11a]}$ ,  $\text{HC}\equiv\text{CNH}_2^{[11b]}$  und  $\text{XC}\equiv\text{CY}$  mit  $\text{X}, \text{Y}=\text{OH}, \text{NH}_2^{[11c]}$  durch Neutralisation der entsprechenden Radikalkationen in der Gasphase herstellen konnten, führten wir auch mit  $2^{\oplus\ominus}$  ein NRMS-Experiment durch. Das NRM-Spektrum (Abb. 1b) läßt keinen Zweifel, daß  $\text{CH}_2\text{O}_3^{\oplus\ominus}$ -Ionen ( $m/z$  62) wenigstens teilweise während der

Neutralisation und der Reionisation nicht zerstört werden<sup>[12]</sup>. Wir schließen daraus, daß  $\text{CH}_2\text{O}_3^{\oplus\ominus}$  und  $\text{CH}_2\text{O}_3$  in der Gasphase stabil sind. Bei dem Neutralmolekül mit der Summenformel  $\text{CH}_2\text{O}_3$  kann es sich, wie eine Analyse der Potentialhyperfläche von  $\text{CH}_2\text{O}_3^{[6]}$  ergibt, nur um die freie Kohlensäure 2 handeln.

Für die Bildungsenthalpie  $\Delta H_f^0$  von 2 (*syn/anti*-Konformation der OH-Gruppen) berechnen wir nach MNDO einen Wert von -146.1 kcal/mol, der identisch ist mit dem unter Benutzung von *Bensons* Inkrementen<sup>[13]</sup> erhaltenen Wert. Für  $2^{\oplus\ominus}$  liefern die Holmes/Lossing-Inkremeante<sup>[14]</sup> zusammen mit der Ionisierungsenergie von 10.8 eV<sup>[15]</sup> für  $(\text{CH}_2\text{O})_2\text{CO}$  eine Bildungsenthalpie von 110–115 kcal/mol.

Eingegangen am 8. Dezember 1986,  
veränderte Fassung am 13. Januar 1987 [Z 2003]

- [1] a) H. Beyer, W. Walter: *Lehrbuch der Organischen Chemie*, 20. Auflage, Hirzel, Stuttgart 1984, S. 328; b) Gmelin *Handbuch der anorganischen Chemie: „Kohlenstoff“*, Teil C 3, 8. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim 1973, S. 117.
- [2] a) A. G. Galinos, A. A. Carotti, *J. Am. Chem. Soc.* 83 (1961) 752; b) G. Gattow, U. Gerwarth, *Angew. Chem.* 77 (1965) 132; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 4 (1965) 149.
- [3] I. Zelitch, *Annu. Rev. Biochem.* 44 (1975) 923, zit. Lit.
- [4] a) D. M. Kern, *J. Chem. Educ.* 37 (1960) 14; b) E. Magid, B. O. Turbeck, *Biochim. Biophys. Acta* 165 (1968) 515; c) B. Jönsson, G. Karlström, H. Wennerström, B. Roos, *Chem. Phys. Lett.* 41 (1976) 317.
- [5] M. Eigen, G. G. Hammes, *Adv. Enzymol. Relat. Subj. Biochem.* 25 (1964) 1.
- [6] a) B. Jönsson, G. Karlström, H. Wennerström, S. Forsén, B. Roos, J. Almlöf, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 4628; b) J. O. Williams, C. v. Alsenoy, L. Schäfer, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* 76 (1981) 109; c) Y. Jean, F. Volatron, *Chem. Phys.* 65 (1982) 107; d) C. McMichel Rohlfs, L. C. Allen, *J. Chem. Phys.* 79 (1983) 4958; e) M. T. Nguyen, T.-K. Ha, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 599.
- [7] C. B. Lebrilla, H. Schwarz, unveröffentlicht.
- [8] Übersicht: F. W. McLafferty (Hrsg.): *Tandem Mass Spectrometry*, Wiley Interscience, New York 1983.
- [9] Übersicht: K. Levsen, H. Schwarz, *Mass Spectrom. Rev.* 2 (1983) 77.
- [10] Übersicht zur Methode: a) C. Wesdemiotis, R. Feng, E. R. Williams, F. W. McLafferty, *Org. Mass. Spectrom.* 21 (1986) 689; b) J. L. Holmes, A. A. Mommers, J. K. Terlouw, C. E. C. A. Hop, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* 68 (1986) 249.
- [11] a) B. van Baar, T. Weiske, J. K. Terlouw, H. Schwarz, *Angew. Chem.* 98 (1986) 275; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 282; b) B. van Baar, W. Koch, C. Lebrilla, J. K. Terlouw, T. Weiske, H. Schwarz, *Angew. Chem.* 98 (1986) 834; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 827; c) J. K. Terlouw, P. C. Burgers, B. van Baar, T. Weiske, H. Schwarz, *Chimia* 40 (1986) 357.
- [12] Die Unterschiede in den Spektren (Abb. 1a,b) sollen hier nicht eingehend analysiert werden. Es mag genügen, auf folgende Punkte hinzuweisen: Die Halbwertsbreite des Signals bei  $m/z$  44 in Abb. 1b ist bedeutend kleiner als die des Signals bei  $m/z$  45. Das bedeutet, daß das Ion  $m/z$  44 zum größten Teil durch direkte Reionisation von neutralem  $\text{CO}_2$  entsteht, während die Peakverbreiterung bei  $m/z$  45 darauf hinweist, daß das zugehörige Ion aus einer Zerfallsreaktion (d.h.  $m/z$  62  $\rightarrow$   $m/z$  45 +  $\text{OH}^\ominus$ ) stammt.
- [13] S. W. Benson: *Thermochemical Kinetics*, 2. Auflage, Wiley, New York 1970.
- [14] J. L. Holmes, F. P. Lossing, *Can. J. Chem.* 60 (1982) 2365; *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 2648.
- [15] F. P. Lossing, unveröffentlicht.

## Azoalkan-Nitren-Spaltung auf einem $\text{Fe}_3$ -Cluster\*\*

Von Edward J. Wucherer und Heinrich Vahrenkamp\*

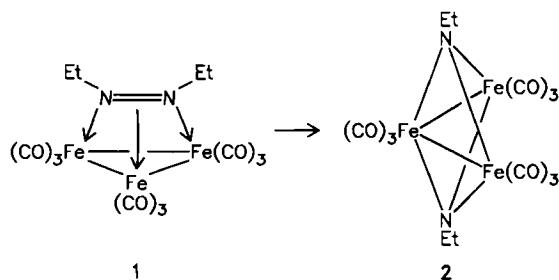
Es ist durch viele Beispiele belegt, daß ungesättigte Substrate durch Mehrzentren-Anbindung auf Clustern zu un-

[\*] Prof. Dr. H. Vahrenkamp, Dr. E. J. Wucherer  
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität  
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und durch ein NATO Postdoctoral Fellowship gefördert.

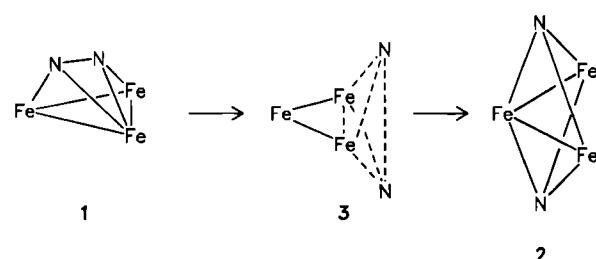
gewöhnlichen Reaktionen befähigt werden<sup>[1]</sup>. Zu den einfachsten davon gehören die leichten, zum Teil sogar reversiblen, Knüpfungen und Spaltungen von C≡C- und C≡N-Bindungen in der Ligandensphäre<sup>[2]</sup>. Zu dieser Thematik konnten wir bisher die Spaltung einer formalen P=P-Bindung und die oxidative Decarbonierung eines Acetylid-Liganden beisteuern<sup>[3]</sup>. In Fortsetzung dieser Untersuchungen gelang uns jetzt die Spaltung der formalen N=N-Bindung eines Azoalkans auf einem Cluster ohne Änderung der Gesamtzusammensetzung des Komplexes.

Das Studium der Azoalkan-verbrückten Triisenzuster wie **1** setzt eine ergiebige Synthese voraus, die wir in der Umsetzung von Azoethan mit dem labilen Komplex  $[(CO)_3Fe(cyclo-C_8H_{14})_2]$ <sup>[4]</sup> fanden. Die Reaktivität von **1** wurde bei der Untersuchung seines thermischen Verhaltens sofort deutlich: Nach 11 h Erhitzen in Ligroin auf 120°C werden neben ca. 5% Zersetzungspunkt ca. 75% **2** als einzige neu gebildete Verbindung erhalten, die sich von ca. 20% unumgesetztem **1** durch Chromatographie an Kieselgel trennen lässt. Beim Übergang von **1** nach **2** wandelt sich der Sechselektronen-Azoalkan-Ligand  $R_2N_2$  in zwei Vierelektronen-Nitren-Liganden um. Da die Zahl der CO-Liganden hierbei gleich bleibt, muß zur Kompensation einer Metall-Metall-Bindung geöffnet werden: Aus dem  $Fe_3$ -Dreieck in **1** wird die gewinkelte, offene  $Fe_3$ -Anordnung in **2**, die typisch für  $Fe_3(CO)_9$ -Komplexe mit zwei Vierelektronen- $\mu_3$ -Liganden ist.



Das grüne **1** und das rote **2** sind durch Analysen und EI-Massenspektren belegt. Zu beiden Komplextypen gibt es auf anderen Wegen gewonnene Verbindungen, deren Molekülstrukturen bekannt sind<sup>[5]</sup>. Die IR-Daten von **1** und **2** stellen die Beziehung dazu her; die NMR-Daten mit der Diastereotopie für die  $CH_2$ -Gruppen in **1** und der Äquivalenz der Ethylgruppen in **2** stützen die Zuordnung<sup>[6]</sup>.

Für den Mechanismus der Umwandlung von **1** in **2** lassen sich die Argumente übernehmen, die *Shapley* und *Hoffmann*<sup>[2]</sup> für die Umwandlung eines  $\mu_3$ - $R_2C_2$ -Liganden in zwei  $\mu_3$ -RC-Liganden entwickelt haben<sup>[7]</sup>. Demnach dürfte der  $R_2N_2$ -Ligand in **1** zunächst auf eine der nicht zur N-N-Bindung parallelen Kanten des Metalldreiecks gleiten. Über einen Übergangszustand wie **3** würden sich dann die neuen Fe-N-Bindungen synchron mit der Lösung der Fe-Fe- und N-N-Bindungen bilden. Gemäß unserer Erfahrung mit der leichten Fragmentierung von Clustergerüsten<sup>[8]</sup> ist aber auch ein Verlauf über reaktive Bruchstücke nicht auszuschließen.



Spaltungen von N=N-Bindungen in Aziden, Azooverbindungen etc. bei Umsetzungen mit Carbonylmetallverbindungen sind nicht ungewöhnlich und führen zu einer Vielzahl von Produkttypen<sup>[9]</sup>. Es ist naheliegend, in der **1**→**2**-Umwandlung den Elementarschritt solcher Reaktionen zu sehen. Weiterhin sollten der spontanen thermischen N-N-Spaltung in **1** analoge Spaltungen mit chemischen Reagenzien entsprechen. Wir erwarten deshalb, daß sich neben der von *Kisch*<sup>[10]</sup> entwickelten Chemie im organischen Molekülteil von Eisenkomplexen cyclischer Azoalkane auch eine neue Derivatchemie am Stickstoff über Komplexe wie **1** und **2** und ihre zweikernigen Analoga erarbeiten läßt.

Eingegangen am 11. Dezember 1986,  
veränderte Fassung am 2. Februar 1987 [Z 2006]

- [1] M. Moskovits: *Metal Clusters*, Wiley, New York 1986; B. C. Gates, L. Guczi, H. Knözinger: *Metal Clusters in Catalysis*, Elsevier, Amsterdam 1986.
- [2] Vgl. A. D. Clauss, J. R. Shapley, C. N. Wilker, R. Hoffmann, *Organometallics* 3 (1984) 619; E. Boyar, A. J. Deeming, S. E. Kabir, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 577; K. P. C. Vollhardt, M. Wolfgruber, *Angew. Chem.* 98 (1986) 919, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 929; D. Nuel, R. Mathieu, *J. Organomet. Chem.* 307 (1986) C 5; zit. Lit.
- [3] R. L. De, D. Wolters, H. Vahrenkamp, *Z. Naturforsch.* B41 (1986) 283; W. Bernhardt, H. Vahrenkamp, *Organometallics* 5 (1986) 2388.
- [4] H. Fleckner, F. W. Grevels, D. Hess, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 2027.
- [5] R. J. Doedens, *Inorg. Chem.* 8 (1969) 570; H. Kisch, C. Krüger, A. Trautwein, *Z. Naturforsch.* B36 (1981) 205; W. Clegg, G. M. Sheldrick, D. Stalke, S. Bhaduri, H. K. Khwaja, *Acta Crystallogr. Sect. C* 40 (1984) 2045.
- [6] IR (Hexan [ $\text{cm}^{-1}$ ]): **1**:  $\tilde{\nu}=2079$  sh, 2033 vs, 1992 s, 1978 sh, 1970 w; **2**:  $\tilde{\nu}=2053$  s, 2036 s, 1999 vs, 1970 w, 1962 vw. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS int.): **1**:  $\delta=4.18$  und 3.21 ( $J=14.0, 7.0$  Hz;  $\text{CH}_2$ ), 1.60 ( $J=7.0$  Hz,  $\text{CH}_3$ ); **2**:  $\delta=3.47$  ( $J=7.5$  Hz;  $\text{CH}_2$ ), 1.37 ( $J=7.5$  Hz;  $\text{CH}_3$ ).
- [7] Zu einer Modifikation dieser Argumente vgl. B. Eaton, J. M. O'Connor, K. P. C. Vollhardt, *Organometallics* 5 (1986) 394.
- [8] H. Vahrenkamp, *Adv. Organomet. Chem.* 22 (1983) 169.
- [9] M. Dekker, G. Knox, *Chem. Commun.* 1967, 1243; M. M. Bagga, W. T. Flannigan, G. R. Knox, P. L. Pauson, *J. Chem. Soc. C* 1969, 1534; E. W. Abel, T. Blackmore, R. J. Whitley, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 10 (1974) 941; P. Mastropasqua, A. Riemer, H. Kisch, C. Krüger, *J. Organomet. Chem.* 148 (1978) C 40; M. I. Bruce, M. G. Humphrey, O. B. Shawkataly, M. R. Snow, E. R. T. Tiekkink, *ibid.* 315 (1986) C 51.
- [10] R. Millini, H. Kisch, *Z. Naturforsch.* B40 (1985) 187 sowie vorhergehende Publikationen dieser Serie.

#### Aren-Komplexe mit schwachen Wechselwirkungen: Ein makrocyclischer Tris(aren)-Komplex von Gallium(I) mit $\eta^{18}$ -Koordination\*\*

Von Hubert Schmidbaur\*, Rudolf Hager, Brigitte Huber und Gerhard Müller

ns<sup>2</sup>-konfigurierte Metalle der Hauptgruppen des Periodensystems bilden mit aromatischen Kohlenwasserstoffen zentrisch  $\eta^6$ -gebundene Komplexe, deren lange Kontaktabstände Metall-Ringzentrum aber relativ schwache Wechselwirkungen andeuten<sup>[1–3]</sup>. Bei Gallium, Indium und Thallium existieren für die Oxidationsstufe +1 neben den 1:1- auch 1:2-Komplexe, in denen die Ringe zueinander geneigt angeordnet sind (A bzw. B). In Lösung ist für diese Bindungsart bei Verknüpfung der Arenliganden

[\*] Prof. Dr. H. Schmidbaur, R. Hager, Dipl.-Chem. B. Huber [\*], Dr. G. Müller [\*]  
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München  
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[+] Röntgen-Strukturanalyse.

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Leibniz-Programm), vom Fonds der Chemischen Industrie und von den Firmen Hoechst AG, Siemens AG und Preussag AG gefördert. Für die Anfertigung der Titelbild-SCHAKAL-Zeichnung danken wir Herrn P. Kiprof.