

- [3] *N. Uyeda, M. Nishino u. E. Suito, J. Colloid Interface Sci.* 43, 264 (1973).
- [4] *M. Faraday, Phil. Trans. Roy. Soc. London* 147, 145 (1875).
- [5] *E. Matijevic, J. Colloid Interface Sci.* 43, 217 (1973).
- [6] *P. A. Thiessen, Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem.* 48, 675 (1942).
- [7] *S. Okamoto u. S. Hachisu, J. Colloid Interface Sci.* 43, 30 (1973).
- [8] *U. Kreibig u. C. v. Fragstein, Z. Phys.* 224, 307 (1969).
- [9] *R. Fricke* in: *Handbuch der Katalysc*, Bd. IV. Springer-Verlag, Berlin 1942.
- [10] Gold: *Z. Phys. Chem. A* 181, 409 (1938); Kupfer: *Z. Phys. Chem. A* 183, 177 (1938); Eisen: *Z. Phys. Chem. B* 37, 60 (1937); Nickel: *Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem.* 46, 90 (1940).
- [11] Vgl. *Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie*, 3. Aufl. Urban u. Schwarzenberg, München 1960, Bd. 12, S. 700.
- [12] *R. F. Heck u. D. S. Breslow, J. Amer. Chem. Soc.* 83, 4023 (1961).
- [13] *D. G. H. Ballard, Chem. Brit.* 10, 20 (1974).
- [14] *I. N. Stranski, Z. Phys. Chem. B* 38, 451 (1938).
- [15] *G. J. Zinsmeister* in *M. Auwärter: Ergebnisse der Hochvakuumtechnik und der Physik dünner Schichten*. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart 1971, S. 205.
- [16] *G. Möllenstedt, C. Jönsson u. K. Wittmann* in *M. Auwärter: Ergebnisse der Hochvakuumtechnik und der Physik dünner Schichten*. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart 1971, S. 131.

## Reaktionen von Übergangsmetallatomen mit organischen Verbindungen<sup>[\*\*\*]</sup>

Von Philip S. Skell und Michael J. McGlinchey<sup>[\*]</sup>

### 1. Einleitung

Die Atomchemie wurde vor fünf oder sechs Jahrzehnten durch die Untersuchung von Wasserstoff-, Sauerstoff- und Stickstoffatomen z. B. in Gasentladungen begründet und in den zwanziger Jahren von Pionieren wie *Michael Polanyi* durch Arbeiten an Alkalimetallatomen ausgebaut. Die Chemie freier Radikale entwickelte sich allmählich, und Kettenreaktionen, an denen Halogenatome beteiligt sind, wurden schließlich aufgeklärt. Anfang der fünfziger Jahre war indes die Chemie von weniger als einem Dutzend Atomarten einigermaßen gut bekannt, doch besonders die höher siedenden (und möglicherweise viel interessanteren) Elemente hatte man praktisch völlig vernachlässigt, wohl weil es an einer einfachen experimentellen Methode fehlte.

Die Entwicklung der Chemie der Kohlenstoffatome in den sechziger Jahren war eine Folge unseres Interesses an Carbenen und anderen kurzlebigen Spezies. Einen wichtigen Beitrag leistete *Lyle Wescott*<sup>[1]</sup>, der das Problem der Darstellung und Umsetzung von Kohlenstoffatomen löste. Kohlenstoff wurde in einem Lichtbogen oder durch Widerstandsheizung verdampft; die heißen Teilchen wurden dann in einen kalten Reaktionsbereich gebracht, der durch eine Vakuumzone von der heißen Atomquelle isoliert war. Der Restdruck ( $10^{-5}$  Torr) und die Dimension des Reaktionsgefäßes wurden so gewählt, daß die mittlere freie Weglänge viel größer war als der Abstand von der Quelle bis zum Reaktionsbereich, wodurch Gaspha-

senreaktionen vermieden wurden. Man erwartete nämlich, daß sich durch exotherme Reaktionen bei niedrigen Drücken in der Gasphase „heiße“ Moleküle bilden, die wiederum vor der Abkühlung fragmentieren. Seit damals hat es viele Neuerungen gegeben, etwa die Metallverdampfung mit Lasern oder den rotierenden Kryostaten, aber das Prinzip ist das gleiche geblieben, wenn auch die Untersuchungen inzwischen erheblich ausgedehnt wurden. – Man sollte auch erwähnen, daß *Marginate, Timms* et al. schon damals erfolgreich mit der interessanten und besonders langlebigen Hochtemperaturspezies  $\text{SiF}_2$  experimentiert hatten<sup>[2]</sup>.

Es muß noch die Vorstellung ausgeräumt werden, daß sich infolge der kinetischen Energie der thermisch erzeugten Atome eine Chemie „heißer Atome“ ergibt. Ein Teilchen aus einer 3000°C heißen Quelle hat eine mittlere Bewegungsenergie von nur etwa 6 kcal/mol ( $\approx 0.25$  eV), die nur unwesentlich zur gesamten Reaktionsenergie beiträgt. Trotzdem sind die so erzeugten Atome reaktiver als solche in kondensierter Phase, denn die Bindungen zu gleichen Nachbarn sind ja aufgehoben.

### 2. Aluminiumatome und Alkene

Nachdem wir der Metallatomchemie etliche Jahre gewidmet haben, finden wir nun, daß eine ansehnliche Zahl von Reaktionen sehr verschiedener atomarer Spezies beschrieben werden kann. Die Skala reicht von Hauptgruppenelementen wie Mg, B, Al, C und Si über typische Übergangselemente wie Cr, Mn, Fe, Co und Ni bis hin zu den sehr hoch siedenden Elementen wie Mo, W, Re und Pt.

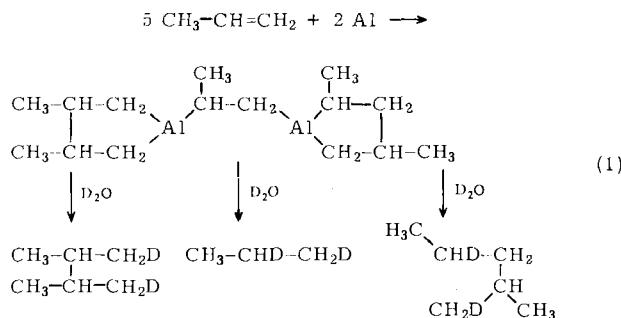
Am breitesten untersucht wurde die Cokondensation von Metallatomen und Propen, bei der mit wenigen Ausnahmen Organometall-Verbindungen entstehen. Keine zwei Elemente verhalten sich völlig gleich; man beobachtet aber einen deutlichen Trend von  $\sigma$ - zu  $\pi$ -Verbindungen beim Gang durch das Periodensystem von links nach rechts. Beispielsweise ergab

[\*] Prof. Dr. P. S. Skell [\*\*] und Dr. M. J. McGlinchey  
The Pennsylvania State University  
College of Science, Department of Chemistry  
University Park, Pa. 16802 (USA)

[\*\*] Zur Zeit: Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Universität  
8 München 2, Arcisstraße 21

[\*\*\*] Nach einem Vortrag beim Symposium „Metall-Atome in der chemischen Synthese“ der Merck'schen Gesellschaft für Kunst und Wissenschaft e. V. in Darmstadt (12.–15. Mai 1974).

Aluminium direkt keine einfachen, isolierbaren Verbindungen. Um jede Aluminium-Kohlenstoff-Bindung durch Markierung mit einem Deuteriumatom nachzuweisen, wurde der gelbe, viskose Reaktionsrückstand mit  $D_2O$  hydrolysiert<sup>[3]</sup>. Die Hauptprodukte der Hydrolyse waren deuteriertes Propan, 2,3-Dimethylbutan, 2-Methylpentan und n-Hexan. Schema 1 zeigt eine mögliche Organoaluminium-Verbindung als Zwischenstufe, die nicht nur die Produkte, sondern auch die D-Verteilung erklären kann.



Eine Frage wird dabei sofort aufgeworfen, die den Mechanismus der Olefindimerisation betrifft: Wird zunächst ein Aluminacyclopropan gebildet, das nach Öffnung zu einem Diradikal ein Molekül Propen zu einem Aluminacyclopentan addiert? Einen Hinweis darauf ergab die Reaktion von Aluminiumatomen mit 1,3-Butadien. Nach Hydrolyse mit  $D_2O$  wurde fast ausschließlich 1-Buten und kaum 2-Buten gefunden. Das Magnesium-Butadien-Addukt hydrolysiert dagegen zu einem 1:1-Gemisch von 1-Buten und *cis*-2-Buten<sup>[3a]</sup>. Die Bevorzugung der 1,2- vor der 1,4-Addition kann zwar, muß aber nicht notwendig mit einem Aluminacyclopropan-Zwischenprodukt erklärt werden.

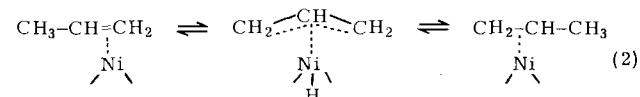
Die Reaktion von Aluminiumatomen mit *cis*- oder *trans*-2-Buten ergibt sowohl *meso*- als auch d,l-2,3-Dideuteriobutane und ist demnach nicht stereospezifisch; es gibt fast keine Erinnerung an die Konfiguration des Ausgangsolefins. Bei Zusatz einer Lewis-Base wie Dimethyläther oder Trimethylamin entweder zur kalten Matrix oder sogar als Cokondensat mit den Aluminiumatomen und 2-Buten erhält man dagegen nach  $D_2O$ -Behandlung 95 % des *cis*-Additionsprodukts, d. h. *trans*-2-Buten ergibt d,l-2,3-Dideuteriobutan und *cis*-2-Buten die *meso*-Verbindung<sup>[4]</sup>. Das ist schon ein sehr viel stärkerer Hinweis auf die anfängliche Bildung eines Aluminacyclopropan, dessen Ringöffnungsgeschwindigkeit dann durch den zusätzlichen Komplexliganden stark herabgesetzt wird. Jedenfalls kann die Retention der Konfiguration mit der Annahme zweier Aluminiumatome pro Doppelbindung kaum erklärt werden. Bei der Verdampfungstemperatur befindet sich Aluminium außerdem überwiegend im elektronischen Grundzustand  $^2P$  und ähnelt damit ein wenig den Singulett-Carbenen, die ebenfalls stereospezifisch an Olefine addieren.

Bei der Aluminium-Propen-Reaktion entspricht die Zahl der bei der Deuteriolyse in die Reaktionsprodukte eingebauten D-Atome pro mol Metall etwa 2.7 der 3 Valenzen des Aluminiums. Anders ist die Stöchiometrie bei der Aluminium-2-Buten-Reaktion. Man findet für die Hydrolyseprodukte ein Verhältnis von Al:H<sub>2</sub>:Butan wie 2:1:2. Bei Verwendung von  $D_2O$  entsteht D<sub>2</sub> statt H<sub>2</sub>; es waren also vorher keine Al—H-Bindungen vorhanden, denn diese ergäben HD. Eine mögliche Erklärung wäre das Vorliegen von Al—Al-Bindungen, die

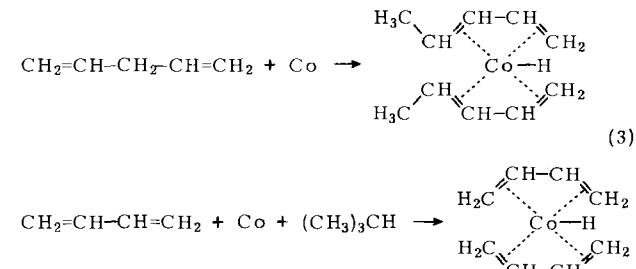
aber in der Organoaluminiumchemie nicht bekannt sind. Bis-her ist aber auch ein Molekül wie Bis(2,3-dimethyl-aluminacyclopropan) nicht isoliert worden; seine Reindarstellung wäre wohl auch experimentell schwierig. Man kann denjenigen Teil des Aluminium-Buten-Systems, der für die D<sub>2</sub>-Bildung bei der Deuteriolyse verantwortlich ist, mit Jod (1 mol J<sub>2</sub>) austitriren, ohne das Aluminium:Butan-Verhältnis zu ändern<sup>[4a]</sup>.

### 3. Kobalt- oder Nickelatome und Alkene

Aus Abschnitt 2 geht hervor, daß Aluminium  $\sigma$ -gebundene Organometall-Verbindungen bildet. Im Gegensatz dazu wird nicht-markiertes Propen freigesetzt, wenn der Rückstand der Reaktion von Kobalt- oder Nickelatomen mit Propen durch  $D_2O$  zerstetzt wird<sup>[5]</sup>. Die Produkte sind aber keine einfachen  $\pi$ -Komplexe, denn das Cokondensat von Nickel (oder Kobalt) und 1-Buten katalysiert beim Aufwärmen die Isomerisierung des Substrats zu einem Gemisch von *cis*- und *trans*-2-Buten. Dieser Prozeß könnte über ein  $\pi$ -Allyl-metallhydrid-Zwischenprodukt ablaufen, wie *Bönnemann* dies im Fall des Propen(trifluorphosphoran)nickels elegant zeigen konnte<sup>[6]</sup>, oder durch Addition einer Ni—H-Verbindung an das Alken unter Bildung einer Alkylnickel-Zwischenstufe und anschließende Eliminierung. Daß der erstgenannte Prozeß abläuft, konnte durch Cokondensation von Nickeldampf mit 2- und 3-Deuteriopropan in getrennten Experimenten gezeigt werden. 3-Deuteriopropan ergab eine Mischung, die auch 1-Deuteriopropan enthielt, während 2-Deuteriopropan anscheinend unverändert blieb. Die Reaktion mit 3-Deuteriopropan ergab auch undeuterte und dideuterte Produkte; neben intramolekularem Austausch findet also auch intermolekularer Austausch statt<sup>[7]</sup>. Das kann mit einem  $\pi$ -Allyl-metallhydrid-Zwischenprodukt erklärt werden, das eine 1,3-Wasserstoffverschiebung erlaubt (Schema 2).



Die erfolgreiche Isomerisierung von terminalen zu nichtterminalen Olefinen legte es nahe, die Isomerisierung nicht konjugierter zu konjugierten Dienen zu versuchen. Solche Reaktionen, z. B. von 1,4-Pentadien mit Kobaltatomen, sind jedoch außerordentlich kompliziert. Zunächst entstehen u. a. lineare Pentene und C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>-Verbindungen, die polymerisieren. Diese Disproportionierungsreaktionen sind aber nicht das einzige Problem, da die möglicherweise auftretenden konjugierten Diene stabile Komplexe mit Metallen (z. B. Kobalt) bilden und den katalytischen Prozeß beenden. Immerhin ist dies ein Weg zu den neuen Bis(dien)kobalthydrid-Komplexen (Schema 3), die auch durch Cokondensation des konjugierten



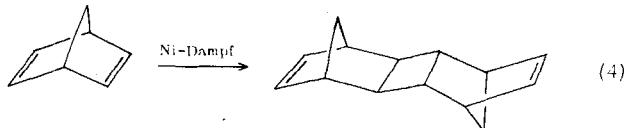
Diens mit Kobaltdampf und einem Molekül synthetisiert werden können, das leicht ein Wasserstoffatom abgibt<sup>[8]</sup>.

Die <sup>1</sup>H-NMR-Daten dieser Komplexe ähneln denen, die *Pettit* für Produkte aus Dienen und Carbonyleisen-Verbindungen angibt<sup>[9]</sup>.

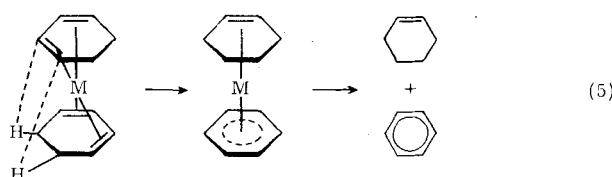
Die Reaktion von 1,3-Butadien mit Nickeldampf ergibt als Hauptprodukt einen grauen Rückstand, der verbrückende Butadien-Liganden enthalten könnte<sup>[5]</sup>. Dieser graue Rückstand reagiert mit weiterem Butadien unter Bildung des blutroten 2,6,10-Dodecatrienylennickels, welches *Wilke* et al. früher auf anderem Wege bei der meisterhaften Aufklärung der nickel-katalysierten Cyclotrimerisation von Butadien erhalten hatten<sup>[10]</sup>. Man kann als Produkt der Nickeldampf-1,3-Butadien-Reaktion auch Spuren eines flüchtigen gelben Materials isolieren, welches möglicherweise Bis(butadien)nickel enthält, sicherlich aber Bis(crotyl)nickel.

#### 4. Metallatome und Arene oder cyclische Diene

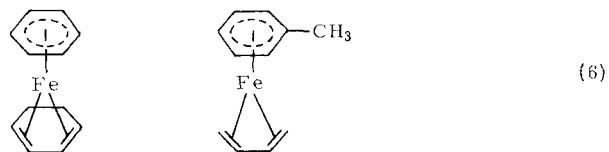
Metalldämpfe gehen mit cyclischen Dienen die vielfältigsten Reaktionen ein. So geben zum Beispiel Nickeldampf und 1,5-Cyclooctadien direkt Bis(1,5-cyclooctadien)nickel<sup>[5]</sup>. Diese Darstellungsweise wird jedoch kaum die konventionelle Methode verdrängen, bei der man Bis(pentandionato)nickel in Gegenwart von 1,5-Cyclooctadien mit Äthoxydiäthylaluminium reduziert und die sich eher zur Darstellung im größeren Maßstab eignet<sup>[11]</sup>. Im Gegensatz hierzu gab Nickeldampf mit Norbornadien keine isolierbare Organometall-Verbindung, sondern hauptsächlich das *exo-trans-exo*-Dimere des Norbornadiens (Schema 4)<sup>[5]</sup>.



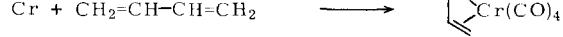
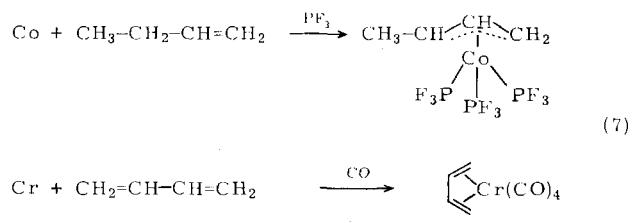
Bei einer anderen Art von Reaktionen bewirken die Dämpfe von Metallen wie Cr, Fe, Co und Ni eine rasche, katalytische Disproportionierung von 1,3- oder 1,4-Cyclohexadien zu Cyclohexen und Benzol, wenn man die Temperatur des Cokondensats bis auf 0°C ansteigen lässt. Versuchswise kann man als Anfangsschritt die Bildung eines Bis(dien)metallkomplexes postulieren, in welchem eine Wasserstoffübertragung über ein Metallhydrid-Zwischenprodukt stattfindet (Schema 5).



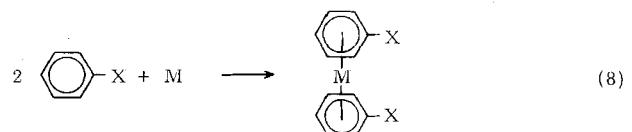
Wir haben in diesem Fall zwar keinen solchen Dienkomplex isoliert, doch kann man mit Eisendampf ( $\eta$ -Benzol) [1-4- $\eta$ -(1,4-cyclohexadien)]eisen(0) erhalten. Dieser Typ von Aren(dien)metallkomplexen ist auch durch Cokondensation von Eisendampf mit einem Aren und anschließende Addition eines Dienes zur kalten Matrix herstellbar; auf diese Weise lassen sich ( $\eta$ -Butadien)( $\eta$ -toluol)eisen(0) oder analoge Systeme leicht gewinnen (Schema 6)<sup>[12]</sup>.



Eine andere synthetische Anwendung dieser Technik der Zugabe eines stabilisierenden Liganden zur Matrix ist die Addition von  $\text{PF}_3$  oder CO zu Metall-Olefin-Cokondensaten (Schema 7)<sup>[13]</sup>.



*Timms* fand 1969, daß Bis(cyclopentadienyl)metall-Sandwich-Verbindungen durch Cokondensation erhalten werden können und daß die direkte Synthese von Bis(benzol)chrom möglich ist<sup>[14]</sup>. Demnach sollten sich auch solche Bis(aren)-Verbindungen des Chroms, Molybdäns und Wolframs darstellen lassen,

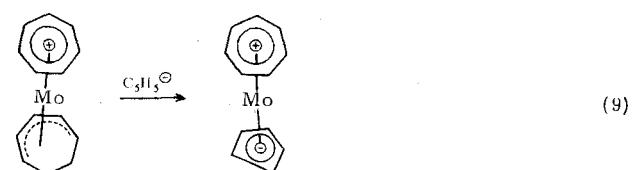


in denen das Aren funktionelle Gruppen mit freien Elektronenpaaren trägt. Solche Verbindungen konnten bisher nicht erhalten werden, da die konventionelle Fischer-Hafner-Technik<sup>[15]</sup>  $\text{AlCl}_3$  erfordert. Diese Lewis-Säure komplexiert das substituierte Aren und verhindert die Weiterreaktion. Durch die direkte Synthese sind jetzt auch Bis(aren)metall-Komplexe von Cr, Mo und W zugänglich geworden, in denen die Arene mit Fluor-, Chlor-, Amino-, Methoxy-, Methoxycarbonyl-Gruppen oder anderen funktionellen Gruppen substituiert sind (Schema 8)<sup>[16, 17]</sup>.

Diese Reaktion hat dem Organometall-Chemiker ein neues Arbeitsgebiet erschlossen; die Bis(aren)chrom-Chemie war bisher auf Metallierung und Wasserstoffs austauschreaktionen beschränkt.

Eine interessante Erweiterung ist die Bildung des Tropylium-(cycloheptadienyl)molybdän-Sandwichs aus Molybdänatomen und Cycloheptatrien. Die labile Cycloheptadienyleinheit kann leicht durch ein Cyclopentadienyl-Anion ersetzt werden (Schema 9)<sup>[17a]</sup>.

Im Gegensatz zur Reaktion mit Nickelatomen<sup>[5]</sup> wird Norbornadien durch Molybdän- oder Wolframatome nicht einfach dimerisiert, sondern es findet eine katalytische Polymerisation statt, bei der sich ein Ring öffnet<sup>[12b]</sup>. Diese Reaktion könnte über mehrere Metathese-Schritte ablaufen, die in der Molybdänchemie häufig sind<sup>[21]</sup>.



Eine hübsche Parallele dazu scheint die Reaktion von Molybdän mit Azulen zu bieten, doch ist das Produkt noch nicht eindeutig identifiziert.

### 5. Tris(butadien)molybdän

Eine weitere neuartige Reaktion ist die Bildung von Tris(butadien)molybdän (oder -wolfram) durch direkte Einwirkung von Mo- oder W-Dämpfen auf 1,3-Butadien in kondensierter Phase (Schema 10)<sup>[18]</sup>. Die einzige vergleichbare Verbindung ist Tris(methylvinylketon)wolfram<sup>[19]</sup>, welche die verhältnismäßig seltene trigonal-prismatische Struktur aufweist<sup>[20]</sup>. Das neue Tris(butadien)molybdän ist sublimierbar und an der Luft beständig; die Röntgen-Strukturanalyse zeigt, daß alle Kohlenstoffatome gleich weit vom zentralen Molybdänatom entfernt sind. Alle Butadienliganden sind *cisoid*, aber nicht streng planar; sie zeigen in die gleiche Richtung und bilden um das Molybdän eine trigonal-prismatische Anordnung (Abb. 1). Die C<sup>2</sup>—C<sup>3</sup>-Bindung ist länger als im freien Butadien.

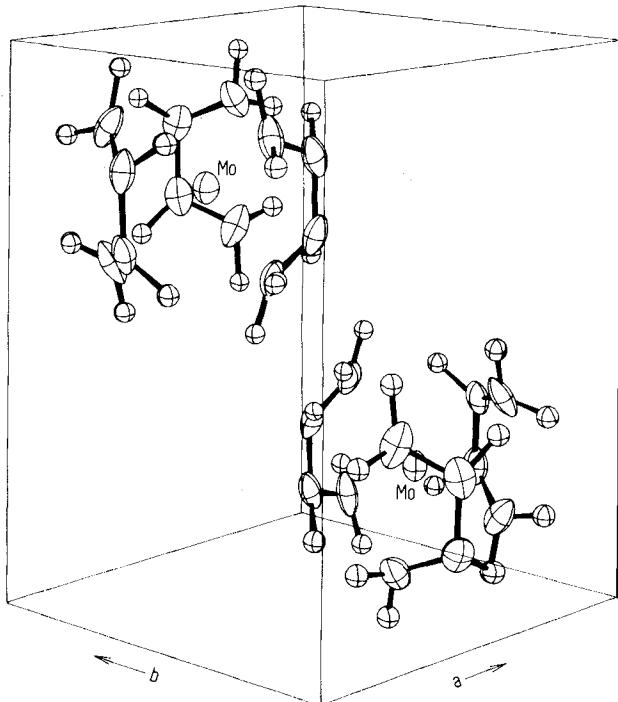
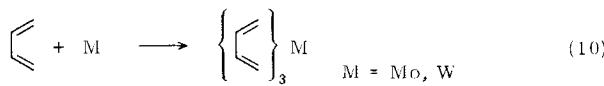


Abb. 1a

Dimethoxychrom(II) ergibt<sup>[21a]</sup>. Die beiden Prozesse, bei denen Wasserstoff entbunden wird – bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs oder beim Aufwärmen – haben recht verschiedene Isotopeneffekte, wie man durch Verwendung von H<sub>2</sub>O/D<sub>2</sub>O-Gemischen zeigen kann. Einige dieser Vorgänge ähneln Reaktionen freier Elektronen, andere nicht; offensichtlich bedarf es hier weiterer Untersuchungen. Mo- und W-Atome setzen sich mit Wasser nicht bei –196 °C, sondern erst beim Aufwärmen um.

### 7. Reaktionen von Metallatomen in angeregten Zuständen

In der bisherigen Diskussion der Reaktionen von Metallatomen mit organischen Substraten haben wir versucht, die Lücke zwischen dem herkömmlichen Bild der Elektronenstruktur eines Atoms und seiner Reaktionen im kollektiven Verband, mit denen sich der Chemiker normalerweise befaßt, zu schließen. Natürlich reagieren die Elemente in monoatomarer Form erheblich anders als das kompakte Metall; einige Reaktionstypen sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

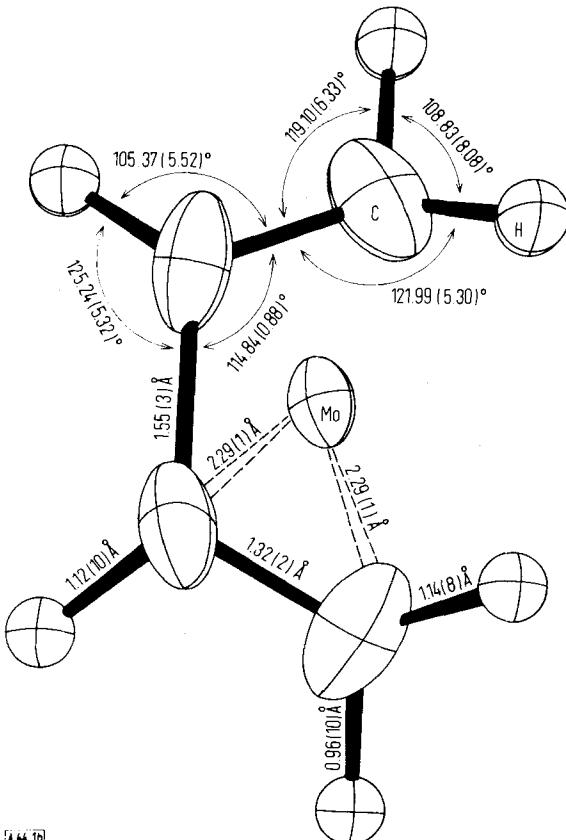


Abb. 1b

Abb. 1. Kristallstruktur von Tris(butadien)molybdän. Raumgruppe P6<sub>3</sub>/m, C<sub>6h</sub><sup>2</sup>; a = b = 7.208(11), c = 11.829(24) Å; Z = 2;  $\rho_{\text{ber.}} = 1.61 \text{ g/cm}^3$  [20a].

### 6. Metallatome und Wasser

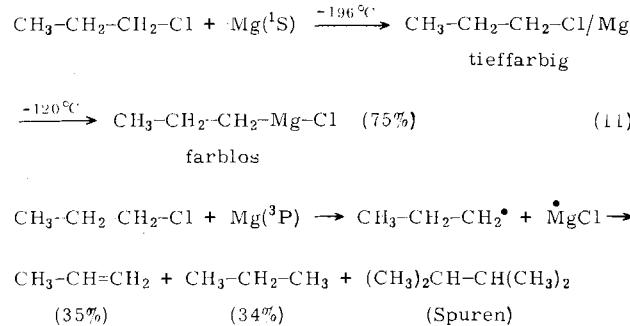
Wasser ist ein interessantes Substrat, das mit Metaldämpfen einige unerwartete Reaktionen zeigt. Während Chrom und Chlorwasserstoff sich bei –196 °C unter Entbindung von 1 mol Wasserstoff pro mol Chrom umsetzen, bildet sich mit Wasser bei –196 °C nur 1/2 mol Wasserstoff, die andere Hälfte erst beim Aufwärmen. Ähnlich reagiert Methanol, das schließlich

schließlich muß noch berücksichtigt werden, daß nicht nur Atome im elektronischen Grundzustand, sondern auch in angeregten Zuständen untersucht werden können. Ein schönes Beispiel dafür sind unsere früheren Arbeiten mit Kohlenstoffatomen, die durch Widerstandsheizung im <sup>3</sup>P-Grundzustand erhalten wurden, und Kohlenstoffatomen, die aufgrund ihrer Erzeugung im Lichtbogen einen meßbaren Anteil von Atomen im <sup>1</sup>S- und <sup>1</sup>D-angeregten Zustand aufweisen<sup>[22]</sup>. Im Lichtbo-

Tabelle 1. Mögliche Reaktionen von Metallatomen mit organischen Verbindungen.

Reaktionstypen	Beispiele
a) Synthese von Sandwichverbindungen	$(C_6H_5—OCH_3)_2Cr$
b) Synthese von Olefinkomplexen	$(C_7H_7)Mo(C_5H_5)$ $(1,5\text{-Cyclooctadien})_2Pt$
c) Indirekte Synthese durch Zugabe eines stabilisierenden Liganden	$(1,5\text{-Cyclooctadien})_2Ni$ $(C_6H_5—CH_3)Fe(PF_3)_2$ $(C_5H_5)Co(Isopren)$
d) Synthese nichtflüchtiger Produkte; Analyse durch Hydrolyse	$R_2Al—AlR_2$
e) Katalytische Isomerisierungen	$1\text{-Buten} \rightarrow 2\text{-Buten}$
f) Katalytische Hydrierungen	$1,4\text{-Pentadien} \rightarrow 1,3\text{-Pentadien}$
g) Acetylen-Trimerisation	$Olefin/Pd + H_2 \rightarrow Alkan$
h) Katalytische Disproportionierungen	$Propin \rightarrow 1,2,4\text{- und } 1,3,5\text{-Trimethylbenzol}$ $1,3\text{-Cyclohexadien} \rightarrow Benzol \text{ und Cyclohexen}$

gen können zahlreiche angeregte Zustände erzeugt werden, doch die Flugzeit der Hochtemperaturspezies ( $\approx 10^{-5}$  s) bis zur Wand genügt für erlaubte Emissionen, so daß nur eine kleine Zahl metastabiler Zustände übrigbleibt und chemische Reaktionen eingeht. Die Chemie elektronisch angeregter Zustände kann von der des Grundzustands stark abweichen. Ein Beispiel bietet die Reaktion von Magnesiumatomen mit Halogenalkanen (Schema 11).



Durch Widerstandsheizung eines Tiegels thermisch dargestellter Magnesiumdampf enthält im wesentlichen Atome im  $^1S$ -Grundzustand, die mit Halogenalkanen in guter Ausbeute zu nicht-solvatisierten Grignard-Verbindungen reagieren. Im Lichtbogen erzeugter Magnesiumdampf enthält 65–70 % der Atome im elektronisch angeregten  $^3P$ -Zustand und bildet mit Halogenalkanen Radikale<sup>[23]</sup>.

Diese Reaktionen aus dem angeregten Zustand scheinen zunächst trivial, doch sollte man das zugrunde liegende Prinzip nicht übersehen: durch Techniken wie Verdampfen im Lichtbogen sollte es möglich sein, die Chemie elektronisch angeregter Atome zu erforschen; dies ist eine der Richtungen, in die sich das Gebiet der Atomreaktionen in nicht allzu ferner Zukunft entwickeln wird.

Eingegangen am 2. August 1974 [A 44]  
Übersetzt von Prof. Dr. Heindirk tom Dieck, Frankfurt a. M.

- [1] P. S. Skell, L. D. Wescott, Jr., J.-P. Golstein u. R. R. Engel, J. Amer. Chem. Soc. 87, 2829 (1965).

[2] P. L. Timms, R. A. Kent, T. C. Ehlert u. J. L. Margrave, J. Amer. Chem. Soc. 87, 2824 (1965).

[3] P. S. Skell u. L. R. Wolf, J. Amer. Chem. Soc. 94, 7919 (1972).

[3a] T. Terasawa u. P. S. Skell, unveröffentlichte Ergebnisse.

[4] L. R. Wolf, Ph. D. Thesis, The Pennsylvania State University, University Park, Pa., 1974.

[4a] J. E. Dobson u. P. S. Skell, unveröffentlichte Ergebnisse.

[5] P. S. Skell, J. J. Havel, D. L. Williams-Smith u. M. J. McGlinchey, J. C. S. Chem. Comm. 1972, 1098.

[6] H. Bönnemann, Angew. Chem. 82, 699 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 736 (1970).

[7] P. S. Skell u. M. J. McGlinchey, unveröffentlichte Ergebnisse.

[8] J. J. Havel, Ph. D. Thesis, The Pennsylvania State University, University Park, Pa., 1972.

[9] G. F. Emerson, J. E. Mahler, R. Kocher u. R. Pettit, J. Org. Chem. 29, 3620 (1964).

[10] G. Wilke, M. Kröner u. B. Bogdanović, Angew. Chem. 73, 755 (1961).

[11] B. Bogdanović, M. Kröner u. G. Wilke, Liebigs Ann. Chem. 699, 1 (1966).

[12] D. L. Williams-Smith, L. R. Wolf u. P. S. Skell, J. Amer. Chem. Soc. 94, 4042 (1972).

[13] E. Koerner von Gustorf, J. Buchkremer, Z. Pfajfer u. F.-W. Grevels, Angew. Chem. 83, 249 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 260 (1971).

[14] P. L. Timms, Chem. Commun. 1969, 1033.

[15] E. O. Fischer u. W. Hafner, Z. Naturforsch. 10b, 665 (1955).

[16] P. S. Skell, D. L. Williams-Smith u. M. J. McGlinchey, J. Amer. Chem. Soc. 95, 3337 (1973).

[17] M. P. Silton, E. M. Van Dam u. P. S. Skell, J. Amer. Chem. Soc. 96, 1945 (1974).

[17a] M. P. Silton u. P. S. Skell, unveröffentlichte Ergebnisse.

[18] P. S. Skell, E. M. Van Dam u. M. P. Silton, J. Amer. Chem. Soc. 96, 626 (1974).

[19] R. B. King u. A. Fronzaglia, Inorg. Chem. 5, 1837 (1966).

[20] R. E. Moriarty, R. D. Ernst u. R. Bau, J. C. S. Chem. Comm. 1972, 1242.

[20a] M. M. Yevitz u. P. S. Skell, unveröffentlichte Ergebnisse.

[20b] E. M. Van Dam u. P. S. Skell, unveröffentlichte Ergebnisse.

[21] Prof. G. Wilke, persönliche Mitteilung.

[21a] D. Howl u. P. S. Skell, unveröffentlichte Ergebnisse.

[22] P. S. Skell, J. J. Havel u. M. J. McGlinchey, Accounts Chem. Res. 6, 97 (1973).

[23] J. E. Girard, Ph. D. Thesis, The Pennsylvania State University, University Park, Pa., 1974.