

Tabelle 1. Substrat- und Stereospezifität der *N*-Acyl-L-prolin-Acylase gegenüber etlichen Prolinverbindungen. Die Reaktionen wurden unter den in der Legende von Abbildung 1 beschriebenen Bedingungen durchgeführt. *N*-Ac-L-Pro-OH: relative Aktivität  $\equiv$  100.

Substrat	relative Aktivität
<i>N</i> -Ac-L-Pro-OH	100
<i>N</i> -Ac-D-Pro-OH	0
<i>N</i> -Ac-L-Pro-NH <sub>2</sub>	0
<i>N</i> -Ac-L-Pro-OMe	0
<i>N</i> -Ac-L-Pro(4-OH)-OH	10
<i>N</i> -ClAc-L-Pro-OH	362
<i>N</i> -ClAc-L-thiazolidin-4-carbonsäure	462
<i>N</i> -Z-L-Pro-OH	0
<i>N</i> -Z-D-Pro-OH	0
<i>N</i> -Z-L-Pro-NH <sub>2</sub>	0
<i>N</i> -Boc-L-Pro-OH	0
H-L-Pro-NH <sub>2</sub>	0
<i>N</i> -Ac-L-Ala-L-Pro-OH	0
<i>N</i> -Z-L-Pro-L-Ala-OH	0
<i>N</i> -Z-Gly-L-Pro-OH	11
H-L-Ala-L-Pro-OH	0
H-Gly-L-Pro-OH	4
H-L-Pro-Gly-OH	0

nimmt die Aktivität um den Faktor 10 ab. *N*-Schutzgruppen vom Urethan-Typ werden nicht hydrolysiert. Das Enzym hat keine Amidase-Aktivität und nur eine minimale Peptidase-Aktivität.

Das Enzym wird vor allem durch Phosphat, 1,10-Phenanthrolin, 2-Mercaptoethanol, 4-(Chlormercurio)benzoat, 4-(Hydroxymercurio)benzoat, Hg<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Sn<sup>2+</sup> und Zn<sup>2+</sup>-Ionen gehemmt. Eine Aktivierung des nativen Enzyms durch zweiwertige Metall-Ionen wurde nicht beobachtet, jedoch konnte das durch 1,10-Phenanthrolin inaktivierte Enzym durch Zugabe von Co<sup>2+</sup>- und Zn<sup>2+</sup>-Ionen auf 80% bzw. 54% der Ausgangsaktivität reaktiviert werden. Diese Ergebnisse deuten daraufhin, daß es sich bei der *N*-Acyl-L-prolin-Acylase aus *Comamonas testosteroni* DSM 5416 um eine Cobalt- oder Zink-abhängige Amidohydrolase handelt, die nach der EC-Klassifizierung der Untergruppe EC 3.5.1. zuzuordnen ist<sup>[10]</sup>.

Die neue, thermostabile *N*-Acyl-L-prolin-Acylase aus *Comamonas testosteroni* DSM 5416 ist ein hochspezifisches und robustes Enzym, mit dem L-Prolin aus Acyl-D,L-Vorstufen gewonnen werden kann. Ein ähnliches Enzym aus *Pseudomonas spec.* wurde von Kikuchi et al. beschrieben<sup>[11]</sup>. Dieses Enzym ist jedoch wesentlich temperaturlabiler (rasche Inaktivierung bei 50 °C) sowie erheblich größer (597000–623000 Da, zehn bis zwölf identische Untereinheiten von 55000 Da), und es hat eine wesentlich höhere Peptidase-Aktivität (*N*-Z-Gly-L-Pro-OH wird 2.7mal und H-Gly-L-Pro-OH 1.2mal so schnell hydrolysiert wie *N*-Ac-L-Pro-OH).

Eingegangen am 20. Dezember 1989 [Z 3693]

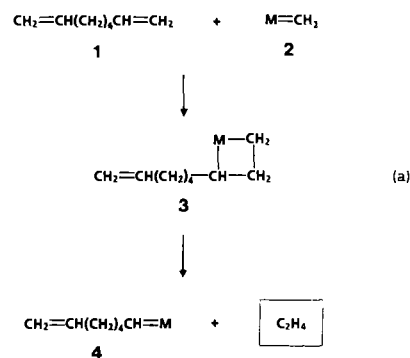
- [1] K. Drauz, A. Kleemann, J. Martens, *Angew. Chem.* 94 (1982) 590; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 584; J. Martens, *Top. Curr. Chem.* 125 (1984) 165, zit. Lit.; E. J. Corey, R. K. Bakshi, S. Shibata, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 5551.
- [2] a) J. P. Greenstein, M. Winitz: *Chemistry of the Amino Acids*, Vol. 3, R. E. Krieger Publishing Company 1961; b) [2a], Kap. 35, S. 2178.
- [3] Kyowa Hakko Kogyo Co. Ltd., EPS 98 122 vom 31.5.1989, zit. Lit.
- [4] a) Beispiele für Synthesen, die nach unserer Ansicht auch im technischen Maßstab durchgeführt werden können: K. Hasse, A. Wieland, *Chem. Ber.* 93 (1960) 1686; U. Schmidt, H. Poisel, *Angew. Chem.* 89 (1977) 824; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 777; K. Drauz, A. Kleemann, M. Samson, *Chem.-Ztg.* 108 (1984) 391; b) T. Shiraiwa, K. Shinjo, H. Kurokawa, *Chem. Lett.* 1989, 1413; C. Hongo, M. Sibasaki, S. Yamada, I. Chibata, *J. Agric. Food Chem.* 24 (1976) 903; S. Yamada, C. Hongo, I. Chibata, *Agric. Biol. Chem.* 41 (1977) 2413.

- [5] J. Peisach, H. J. Strecker, *J. Biol. Chem.* 237 (1962) 2255; [2a], Kap. 35, S. 2195, zit. Lit.
- [6] K. Drauz, A. Kleemann, J. Martens, P. Scherberich, F. Effenberger, *J. Org. Chem.* 51 (1986) 3494, zit. Lit.; S. Lafquih Tizonani, J.-P. Lavergue, P. Viallefont, R. Jaquier, *Tetrahedron* 36 (1980) 2961.
- [7] A. Yaron, D. Mlynar, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 32 (1968) 658.
- [8] W. Leuchtenberger, U. Plöcker, *Chem. Ing. Tech.* 60 (1988) 16.
- [9] S. Kang, Y. Minematsu, Y. Shimohigashi, M. Waki, N. Izumiya, *Mem. Fac. Sci. Kyushu Univ. Ser. C* 16 (1987) 61.
- [10] Nomenclature Committee of the International Union of Biochemistry: *Enzyme Nomenclature*, Academic Press, New York 1984, S. 366.
- [11] M. Kikuchi, I. Koshiyama, D. Fukushima, *Biochim. Biophys. Acta* 744 (1983) 180.

## Übergangsmetall-vermittelte Erzeugung von C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> aus 1,7-Octadien: regiospezifische Aktivierung innerer C-C-Bindungen anstelle Metathese-analoger Kupplung terminaler CH<sub>2</sub>-Gruppen\*\*

Von Norbert Steinrück, Oliver Dange, Detlef Stöckigt und Helmut Schwarz\*

Der Mechanismus kaum einer Metathese-Reaktion<sup>[1]</sup> von Olefinen ist so genau studiert worden wie der der Reaktion von 1,7-Octadien 1. Grubbs et al.<sup>[2]</sup> konnten zeigen, daß Ethylen in einer Kettenreaktion aus 1 und Metallcarbenkomplexen 2 erzeugt wird; als Intermediate treten Metallacyclobutane 3 auf, als zweites Produkt sind Carbenkomplexe 4 anzunehmen [Gl. (a)]. Metathese-Reaktionen sind auch wiederholt bei bimolekularen und unimolekularen Reaktionen von Übergangsmetall-Ionen in der Gasphase beobachtet worden<sup>[3, 4]</sup>.



Wir berichten nun über eine Reaktion „nackter“ Übergangsmetall-Ionen M<sup>0</sup> (M = Fe, Ni, Cr) mit 1, die mit dem in Lösung vorherrschenden Typ von Metathese-Reaktionen nicht zu erklären ist. Vielmehr ist die Reaktion für M<sup>0</sup> = Fe<sup>0</sup> vermutlich ein weiteres der seltenen Beispiele für eine *gerichtete* Aktivierung von C-C-Bindungen *ohne* vorhergehende C-H-Bindungsaktivierung<sup>[5]</sup>.

Elektronenstoßionisation (100 eV) einer 10:1-Mischung von 1 und einem geeigneten Substrat zur Erzeugung von M<sup>0</sup> (wie Fe(CO)<sub>5</sub>, Ni(acac)<sub>2</sub> oder Cr(acac)<sub>3</sub>) in der Ionenquelle eines modifizierten ZAB-HF-3F-Massenspektrometers mit

[\*] Prof. Dr. H. Schwarz, Dipl.-Chem. N. Steinrück, Dipl.-Chem. O. Dange, D. Stöckigt  
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität  
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Volkswagen-Stiftung, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Gesellschaft von Freunden der Technischen Universität Berlin gefördert. Prof. H. Lehmkuhl, Max-Planck-Institut Mülheim, und Dr. K. Weiss, Universität Bayreuth, danken wir für anregende Diskussionsbeiträge.

Tabelle 1. Metall-vermittelte Ethylen-Abspaltung aus 1,7-Octadien-Isotopomeren im Massenspektrometer.  $\Delta m = m/z$  (Molekülion) –  $m/z$  (Fragment-Ion). Die relativen Intensitäten sind in % angegeben und so normiert, daß ihre Summe jeweils 100% ergibt.  $\Delta m = 32$  wird bei *keinem* System beobachtet.

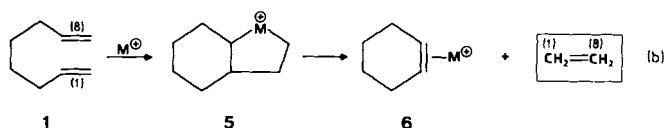
$\Delta m$	[1,1,8,8- <sup>2</sup> H <sub>4</sub> ]1 Fe <sup>⊕</sup> Ni <sup>⊕</sup> Cr <sup>⊕</sup>			[1,1,3,3- <sup>2</sup> H <sub>4</sub> ]1 Fe <sup>⊕</sup> Ni <sup>⊕</sup> Cr <sup>⊕</sup>			[1,1,2,3,3- <sup>2</sup> H <sub>5</sub> ]1 Fe <sup>⊕</sup> Ni <sup>⊕</sup> Cr <sup>⊕</sup>			[3,3- <sup>2</sup> H <sub>2</sub> ]1 Fe <sup>⊕</sup> Ni <sup>⊕</sup> Cr <sup>⊕</sup>			[1- <sup>13</sup> C,3,3- <sup>2</sup> H <sub>2</sub> ]1 [a] Fe <sup>⊕</sup> Ni <sup>⊕</sup> Cr <sup>⊕</sup>			[1- <sup>13</sup> C,5,5- <sup>2</sup> H <sub>2</sub> ]1 [a] Fe <sup>⊕</sup> Ni <sup>⊕</sup> Cr <sup>⊕</sup>			[4,4- <sup>2</sup> H <sub>2</sub> ]1 Fe <sup>⊕</sup> Ni <sup>⊕</sup> Cr <sup>⊕</sup>		
28	92	43	48	93	50	43	91	41	33	95	66	68	93	60	41	4	50	37	8	60	62
29	4	29		5	25	23	3	24	22	2	23	15	4	30	43	5	25	27	2	15	
30	4	28	52	2	25	34	2	20	27	3	11	17	3	10	16	91	25	36	90	25	38
31							4	15	18												

[a]  $\Delta m = 29$  entspricht vermutlich einem Dublett C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>D/<sup>13</sup>CCH<sub>4</sub>; analog kann  $\Delta m = 30$  aus einem Dublett C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>D<sub>2</sub>/<sup>13</sup>CCH<sub>3</sub>D bestehen. Die im MIKES (Mass-analyzed Ion Kinetic Energy Spectrometry)-Experiment erzielbare Auflösung reicht zur Separierung nicht aus.

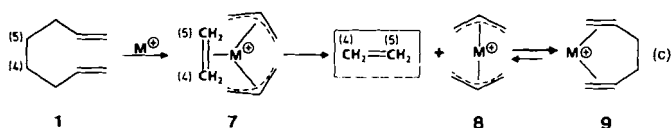
BEBE-Konfiguration (B: magnetischer Sektor; E: elektrischer Sektor) liefert Komplex-Ionen des Typs 1-M<sup>⊕</sup>. Die auf 8 keV beschleunigten Ionen werden in den Sektoren B(1)E(1) massenselektiert, und ihre unimolekularen Zerfälle<sup>[6]</sup> werden durch Variation von B(2) registriert. Alle drei Metall-Ionen, Fe<sup>⊕</sup>, Ni<sup>⊕</sup> und Cr<sup>⊕</sup>, induzieren die Abspaltung von C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> aus 1 (8, 7 bzw. 10% des Total-Ionenstroms).

Aus Untersuchungen mit teildeutierten (und <sup>13</sup>C-markierten) Isotopomeren von 1 und „nackten“ Metall-Ionen (Tabelle 1) lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

1) Die Tatsache, daß aus keinem der Komplexe [1,1,8,8-<sup>2</sup>H<sub>4</sub>]1-M<sup>⊕</sup> C<sub>2</sub>D<sub>4</sub> ( $\Delta m = 32$ ) abgespalten wurde, schließt zwingend eine Metathese-Reaktion unter Kupplung der terminalen Methylengruppen, z. B. über eine Isomerisierung zu einem Bicyclo[4.2.0]octan-Derivat und eine Metallinsertion zu 5, das zu 6 und Ethylen reagieren könnte [Gl. (b)], aus.



2) Die Anteile an  $\Delta m = 28$  verlangen bei den Komplexen mit Fe<sup>⊕</sup>, daß mehr als 90% des gesamten Ethylens aus den *innersten* CH<sub>2</sub>-Gruppen (C(4) und C(5)) stammen [Gl. (c)].



Unter den vielen, derzeit nicht abschließend unterscheidbaren mechanistischen Varianten<sup>[7]</sup> für die hochselektive Erzeugung von C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> aus 1-Fe<sup>⊕</sup> favorisieren wir die in Gleichung (c) skizzierte Reaktion über 7, ein weiteres Beispiel für eine Aktivierung von C-C-Bindungen ohne vorhergehende Aktivierung von C-H-Bindungen<sup>[5]</sup>. Bei 1-Cr<sup>⊕</sup> schätzen wir den Anteil dieser Reaktion auf ca. 20%<sup>[8]</sup>; bei 1-Ni<sup>⊕</sup> läßt das Ausmaß der Austauschprozesse nicht einmal eine halbquantitative Aussage zu. Allerdings steht außer Zweifel, daß auch für 1-Ni<sup>⊕</sup> die inneren Positionen an der C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Erzeugung beteiligt sind.

3) Bei der Erzeugung von Ethylen aus 1-Cr<sup>⊕</sup> dürften aufgrund der Daten von Tabelle 1 zwei weitere unabhängige Prozesse eine Rolle spielen. Der erste ist die Abspaltung von C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> unter Beteiligung von C(3) und C(4), und wir schätzen seinen Anteil auf ca. 30%; der größere Anteil (ca. 50%) entfällt auf eine Reaktion, bei der eine der beiden Vinylgrup-

pen transanular mit einem Wasserstoffatom der allylisch aktivierten CH<sub>2</sub>-Gruppe zu C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> gekuppelt wird. Mechanistische Details dieses Reaktionsweges sind derzeit unbekannt.

4) Während der Zerfall des Eisenkomplexes von 1 außerordentlich selektiv verläuft und für den Chromkomplex 1-Cr<sup>⊕</sup> drei Reaktionswege charakterisiert werden konnten, entzieht sich 1-Ni<sup>⊕</sup> einer klaren Analyse. Dies hängt damit zusammen, daß der Ethylen-Abspaltung extensive Austauschprozesse vorgelagert sind<sup>[9]</sup>.

Die hohe Selektivität, mit der C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> aus 1-Fe<sup>⊕</sup> entsteht, läßt ein Experiment zur Klärung der Frage, ob die resultierenden Ionen die Struktur 8 oder 9 haben, sinnvoll erscheinen. Massenselektion des entsprechenden Ions in einem Tandem-Experiment<sup>[10]</sup>, gefolgt von Stoßanregung (Collisional Activation, CA<sup>[11]</sup>) liefert ein CA-Spektrum, das identisch ist mit dem CA-Spektrum eines durch Reaktion von Fe<sup>⊕</sup> mit CH<sub>2</sub>=CHCH<sub>2</sub>Cl unabhängig erzeugten Ions Fe(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>⊕</sup><sup>[12]</sup>. Dieses Resultat bedeutet aber nicht, daß der C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Verlust aus 1-Fe<sup>⊕</sup> zwingend zu 8 führt, da auch das CA-Spektrum eines authentischen (1,5-Hexadien)Fe<sup>⊕</sup>-Komplexes ununterscheidbar von dem in<sup>[12]</sup> angegebenen Spektrum ist. Daß im Zuge der C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Abspaltung aus 1-Fe<sup>⊕</sup> vermutlich eine Kupplung der beiden Allyl-Fragmente eintritt (d. h. daß sich 8 in 9 umlagert), folgt aus folgender Beobachtung: im CA-Spektrum des durch C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Verlust aus [1,1,3,3-<sup>2</sup>H<sub>4</sub>]1-Fe<sup>⊕</sup> hervorgegangenen Ions wird z. B. die gesamte Signalgruppe des Basis-Peaks ( $\Delta m = 42$ , Abspaltung von Propen) über fünf  $m/z$ -Werte ( $\Delta m = 42-46$ ) verteilt. Dies ist am besten mit einer C-C-Verknüpfung der beiden Liganden und sich daran anschließenden H-Umlagerungen vereinbar<sup>[13]</sup>.

Eingegangen am 15. November 1989,  
veränderte Fassung am 15. Januar 1990 [Z 3637]

CAS-Registry-Nummern:

1, 3710-30-3; Cr, 14067-03-9; Fe, 14067-02-8; Ni, 14903-34-5.

- [1] Für eine Übersicht siehe K. J. Irvin: *Olefin Metathesis*, Academic Press, New York 1983.
- [2] R. H. Grubbs, D. D. Carr, C. Hoppin, P. L. Burk, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 3478.
- [3] A. E. Stevens, J. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 6449; L. F. Halle, P. B. Armentrout, J. L. Beauchamp, *Organometallics* 2 (1983) 1829; D. B. Jacobson, B. S. Freiser, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 2605; H. Kang, J. L. Beauchamp, *ibid.* 108 (1986) 5663; S. W. Buckner, J. R. Gord, B. S. Freiser, *ibid.* 110 (1988) 6606; S. W. Buckner, B. S. Freiser, *Polyhedron* 7 (1988) 1583; S. Karraß, K. Eller, C. Schulze, H. Schwarz, *Angew. Chem.* 101 (1989) 634; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 607; S. Karraß, T. Prüsse, K. Eller, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 9018.
- [4] Für jüngere Übersichten zur Aktivierung von C-H- und C-C-Bindungen durch „nackte“ Übergangsmetall-Ionen siehe H. Schwarz, *Acc. Chem. Res.* 22 (1989) 282; P. B. Armentrout, J. L. Beauchamp, *ibid.* 22 (1989) 315; D. H. Russell (Hrsg.): *Gas Phase Inorganic Chemistry*, Plenum, New York 1989; K. Eller, H. Schwarz, *Chimia* 43 (1989) 371.
- [5] Dieses Thema wird zur Zeit sehr kontrovers diskutiert (siehe [4]). Für jüngere Beispiele siehe S. Karraß, H. Schwarz, *Helv. Chim. Acta* 72 (1989) 633; *Organometallics*, im Druck; S. Karraß, K. Eller, H. Schwarz, *Chem. Ber.*, im Druck.

- [6] Zusätzlich zur Abspaltung von  $C_2H_4$  ( $\Delta m = 28$ ) wurden weitere unimolekulare Reaktionen beobachtet:  $1-Fe^{\oplus}$ :  $\Delta m = 2$  (7%), 4 (9), 16 (13), 18 (4), 28 (8), 42 (50), 44 (1), 56 (8);  $1-Ni^{\oplus}$ :  $\Delta m = 2$  (8), 4 (<1), 16 (2), 18 (<1), 28 (7), 42 (69), 54 (<1), 56 (12);  $1-Cr^{\oplus}$ :  $\Delta m = 2$  (38), 28 (10), 42 (15), 54 (13), 56 (24). Für eine Diskussion siehe O. Dange, *Diplomarbeit*, Technische Universität Berlin 1989.
- [7] Frau Dr. Karin Weiss verdanken wir den Hinweis auf einen Alternativmechanismus; hiernach isomerisiert **1** zunächst  $Fe^{\oplus}$ -vermittelt zu 2,6-Octadien, und anschließend werden via Cope-Umlagerung und Metathese-Reaktionen die ursprünglich inneren C(4)- und C(5)-Methylengruppen abgespalten.
- [8] Primäre und sekundäre Isotopen-Effekte unbekannter Größe verhindern eine präzise Beschreibung der Prozesse bei der  $C_2H_4$ -Erzeugung aus  $1-Cr^{\oplus}$ . Die im Text angegebenen Werte geben deshalb nur die Größenordnung wieder.
- [9] Diverse durch  $M(CO)_x$  ( $M = Fe, Ni$ ) katalysierte Isomerisierungen von Olefinen, die allerdings nicht die hier mitgeteilten Ergebnisse erklären können, werden unter anderem beschrieben in J. E. Arnet, R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.* **83** (1961) 2954; P. A. Pinke, R. D. Stauffer, R. G. Miller, *ibid.* **96** (1974) 4229.
- [10] F. W. McLafferty (Hrsg.): *Tandem Mass Spectrometry*, Wiley, New York 1983; K. L. Busch, G. L. Glush, S. A. McLuckey: *Mass Spectrometry: Mass Spectrometry: Techniques and Applications of Tandem Mass Spectrometry*, VCH Publishers, New York 1988.
- [11] K. Levsen, H. Schwarz, *Mass. Spectrom. Res.* **2** (1983) 77.
- [12] In CA-Spektren (Stoßgas: Helium, 80% Transmission) von  $Fe(C_3H_5)_2^{\oplus}$  treten folgende Signale auf:  $\Delta m = 2$  (14%), 16 (3), 28 (15), 56 (5), 67 (4) und  $Fe^{\oplus}$  (13).
- [13] Jüngste Ergebnisse anderer Arbeitsgruppen weisen darauf hin, daß auch bei der Reaktion von  $Fe(CO)_5^{\oplus}$  mit  $C_3H_5Cl$  oder von  $Co(C_3H_5)_2^{\oplus}$  mit  $1-Propen$   $M(C_3H_5)_2^{\oplus}$ -Komplexe entstehen, die am besten als **9** zu beschreiben sind (H. Mestdagh, C. Rolando, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 3476; R. L. Hettich, B. S. Freiser, *Organometallics* **8** (1989) 2447). Eigene Versuche, eine Differenzierung zwischen **8** und **9** durch selektiven Substituentenaustausch unter Benutzung von FTICR (Fourier-Transform-Ionen-Cyclotron-Resonanz) durchzuführen, scheiterten bisher.

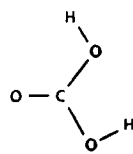
## Unterscheidung isomerer Ionen durch Neutralisations-Reionisations-Massenspektrometrie (NRMS): Kohlensäure-Radikalkationen $(HO)_2CO^{\oplus}$ versus $(H_2O/CO_2)^{\oplus}$ -Cluster\*\*

Von Johan K. Terlouw, Detlev Sülzle und Helmut Schwarz\*

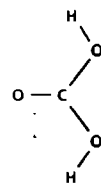
Professor Paul von Ragué Schleyer zum 60. Geburtstag gewidmet

In vielen biologischen, chemischen und industriellen Prozessen spielt die Wechselwirkung von Kohlendioxid mit Wasser eine zentrale Rolle<sup>[1]</sup>. Während aus früheren Untersuchungen<sup>[2]</sup> geschlossen wurde, daß bei der Reaktion von  $CO_2$  und  $H_2O$  in der Gasphase freie Kohlensäure  $(HO)_2CO$  **1** entsteht, wurde später anhand theoretischer<sup>[1h, 3]</sup> und verfeinerter experimenteller Studien<sup>[4]</sup> gezeigt, daß sich stattdessen ein schwach gebundener van-der-Waals-Komplex bildet. Die detaillierte spektroskopische Analyse belegt, daß es sich hierbei um die planare Struktur **2** ( $C_{2v}$ ) handelt; die H-überbrückte Form **3** ( $C_s$ ) konnte ausgeschlossen werden. Daß die lang gesuchte freie Kohlensäure **1** in der Gasphase allerdings auch einem stabilen, leicht zugänglichen Molekül entspricht, wurde durch Thermolyse von  $NH_4HCO_3$  nachgewiesen<sup>[5]</sup>; massenspektrometrische Untersuchungen<sup>[5]</sup> be-

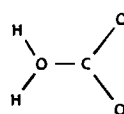
legen ferner, daß sowohl **1** als auch sein Radikalkation  $1^{\oplus}$  durch signifikante Barrieren ( $>40 \text{ kcal mol}^{-1}$ )<sup>[1g, h, 5, 6]</sup> an spontanen Reaktionen wie Isomerisierung und Dissoziation gehindert werden. In einem Neutralisations-Reionisations-Massenspektrometrie(NRMS)-Experiment<sup>[7]</sup> konnte ferner gezeigt werden, daß sich  $1^{\oplus}$  leicht zu seinem neutralen Analogon **1** reduzieren läßt<sup>[5]</sup>.



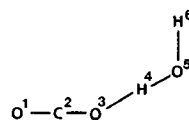
**1 s/a** ( $C_s$ )



**1 s/s** ( $C_{2v}$ )



**2** ( $C_{2v}$ )



**3** ( $C_s$ )

Hier berichten wir über Experimente, bei denen  $H_2O/CO_2$ -Mischungen (90%  $CO_2$ /10%  $H_2O$ ; Gesamtdruck in der Ionenquelle des VG-ZAB-2F-Massenspektrometers circa  $2 \times 10^{-4}$  Torr) mit 70-eV-Elektronen beschossen wurden. Wir werden zeigen, daß die unter diesen Bedingungen durch Ion/Molekülreaktionen entstehenden  $(H_2O/CO_2)^{\oplus}$ -Cluster weder  $1^{\oplus}$  noch  $2^{\oplus}$  entsprechen; stattdessen entsteht die Protonen-verbrückte Form  $3^{\oplus}$ <sup>[8]</sup>. Dies stützt eine schon früher geäußerte Vermutung<sup>[9]</sup>, daß sich durch NRMS *isomere Ionen* unterscheiden lassen. Die experimentellen Befunde werden durch ab-initio-MO-Berechnungen (HF/6-31G\*\* + ZPVE)<sup>[10]</sup> erhärtet (Tabelle 1).

Tabelle 1. Gesamtenergie, Nullpunktschwingungsenergie (ZPVE), relative Energie und  $<S^2>$ -Werte (6-31G\*\*//6-31G\*\*).

	$E_{\text{gesamt}}$ [Hartree]	ZPVE [Hartree]	$E_{\text{rel.}}$ [kcal mol <sup>-1</sup> ]	$<S^2>$
<b>1 s/a</b>	-263.657029	0.043412	0	
<b>1 s/s</b>	-263.660912	0.043736	-2.3	
<b>2</b>	-263.662995	0.037283	-7.2	
<b>3</b>	-263.660514	0.043898	-1.9	
<b>1 s/a</b> <sup>⊕</sup>	-263.312272	0.041832	0	0.76
<b>1 s/s</b> <sup>⊕</sup>	-263.312136	0.041822	0.1	0.76
<b>2</b> <sup>⊕</sup> [a]	-263.147185	0.038805	101.8	0.78
<b>3</b> <sup>⊕</sup>	-263.292329	0.034851	8.6	0.76

[a] Entspricht einer Übergangsstruktur.

Bei der Elektronenstoßionisation einer Mischung von  $CO_2$  und  $H_2O$  entsteht neben anderen Ionen ein Ion  $m/z$  62, dem anhand einer Massenfeinbestimmung die Elementarzusammensetzung  $CH_2O_3$  zukommt. Massenselektion dieses Ions in einem MS/MS-Experiment<sup>[11]</sup>, gefolgt von Stoßanregung („collisional activation“, CA)<sup>[12]</sup>, liefert das in Abbildung 1b wiedergegebene CA-Massenspektrum. Das Ion ist charakterisiert durch drei Hauptzerfallswege, bei denen  $HOCO^{\oplus}$  ( $m/z$  45) und  $OH^{\oplus}$ ,  $CO_2^{\oplus}$  ( $m/z$  44) und  $H_2O$  sowie

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

Prof. Dr. J. K. Terlouw  
Department of Chemistry, McMaster University  
1280 Main Street West, West Hamilton, Ontario L8S 4M1 (Kanada)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, dem Graduiertenkolleg Chemie (Berlin) und der Gesellschaft von Freunden der Technischen Universität Berlin gefördert.