

dung 3 unter dem Schnittpunkt der Korrelationslinien liegen, also unter 60 kcal mol⁻¹. Literaturwerte von 200 kcal mol⁻¹ [4 f] beruhen auf ungeeigneten Rechenverfahren (SCF), die eine vermiedene Kreuzung nicht beschreiben können.

In der Hoffnung, einen direkten Nachweis für den Triplettscharakter von C₄O₂ zu erhalten, haben wir die bestrahlten (λ = 254 nm) Proben von 7 und 8 (Argonmatrix) ESR-spektroskopisch untersucht. Bis zur maximalen Magnetfeldstärke des verfügbaren Spektrometers von 7000 Gauß (Meßfrequenz: 9.38 GHz) läßt sich jedoch kein Triplettssignal registrieren. Vorausgesetzt, C₄O₂ hat tatsächlich einen Tripletts-Grundzustand, muß der Nullfeld-Aufspaltungsparameter *D* also größer als 1.0 cm⁻¹ sein [10]. Ein solcher Wert ist nicht unvernünftig, denn für strukturell ähnliche lineare Cumulene (Grundzustand ³Σ) wie C_nO (*n* = gerade) [11], C_n (*n* > 2, gerade) [12], CNN [13], SiCO [14] und SiNN [14] wurden sehr hohe *D*-Werte gemessen. Das negative ESR-Ergebnis schließt also einen Tripletts-Grundzustand für C₄O₂ keinesfalls aus.

Fazit: C₄O₂ ist ein unter Matrixbedingungen stabiles Molekül. Es läßt sich photochemisch leicht in C₃O und CO spalten. Die Frage, ob das Molekül einen Singulett- oder Tripletts-Grundzustand hat, ist offen.

Experimentelles

7: 0.50 g (4.5 mmol) 1,2,4-Cyclopentantrion [15] und 5.00 g (17.1 mmol) 2-Azido-3-ethylbenzothiazoliumtetrafluorborat [16] wurden in 200 mL Wasser mit 3 Tropfen 32proz. HCl angesäuert und 15 min bei 50 °C gerührt (Lichtaustschluß). Nach Extraktion mit CH₂Cl₂ und Trocknen der organischen Phase (Na₂SO₄) wurde an 20 g Kieselgel gereinigt. Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum ergab 0.53 g (72%) kristallines Produkt. Zur weiteren Reinigung wurde die Substanz aus CH₂Cl₂/Et₂O umkristallisiert; Ausbeute 0.42 g (57%) farblose Plättchen. Fp = 135–137 °C (Zers.), merkliche Zersetzung ab 120 °C. UV (CH₂Cl₂): λ_{max}(lg ε) = 256 nm (4.37), 288 (4.01), 311 (3.51), 340 (3.55). IR (KBr): ν̄ = 2160 cm⁻¹, 2135, 1755, 1685, 1355, 1310, 712. MS (70 eV): *m/z* = 164 (9%, M⁺), 136 (7), 80 (86), 68 (69), 52 (100). Korrekte Elementaranalyse.

8: 0.60 g (4.7 mmol) Dihydropyran-2,4,6-trion [17] und 3.00 g (10.3 mmol) 2-Azido-3-ethylbenzothiazoliumtetrafluorborat [16] wurden in 150 mL 100proz. Eisessig 20 h bei 20 °C und 2 h bei 60 °C gerührt. Danach fällte man das Rohprodukt durch Zugabe von 180 mL Et₂O. Nach Filtration wurde der kristalline Rückstand in CH₂Cl₂/CH₃CN (4:1) fast vollständig gelöst und mit CH₂Cl₂ als Laufmittel an Kieselgel chromatographisch gereinigt. Einengen der flüssigen Phase ergab einen kristallinen Rückstand, der in 60 mL CH₂Cl₂ und 20 mL CH₃CN gelöst wurde. Durch tropfenweise Zugabe von 250 mL Et₂O und Filtration wurden 0.31 g (36%) farblose Plättchen erhalten. Merkliche Zersetzung ab 150 °C. UV (CH₂Cl₂): λ_{max}(lg ε) = 244 nm (4.23), 258 (4.28), 268 (4.27), 280 (4.24). IR (KBr): ν̄ = 2170 cm⁻¹, 2100, 1750, 1740, 1715, 1640, 1355, 740, 735. MS (70 eV): *m/z* (%) = 180 (30, M⁺), 80 (10), 68 (39), 52 (100). Korrekte Elementaranalyse.

Eingegangen am 5. März 1990 [Z 3830]

- [1] G. Maier, H. P. Reisenauer, U. Schäfer, H. Balli, *Angew. Chem.* 100 (1988) 590; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 566; siehe auch: F. Holland, M. Winnawisser, G. Maier, H. P. Reisenauer, A. Ulrich, *J. Mol. Spectrosc.* 130 (1988) 470.
- [2] a) J. J. Bloomfield, J. R. S. Irelan, A. P. Marchand, *Tetrahedron Lett.* 1968, 5647. Wir haben schon früher (unveröffentlichte Versuche, 1979) die in dieser Arbeit beschriebenen überbrückten 1,2-Dione in einer Argonmatrix belichtet und dabei lediglich CO gefunden. b) H.-D. Scharf, R. Klar, *Tetrahedron Lett.* 1971, 517; c) J. Strating, B. Zwanenburg, A. Wagenaar, A. C. Udding, *ibid.* 1969, 125; d) D. Bryce-Smith, A. Gilbert, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1968, 1319; e) D. L. Dean, H. Hart, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 687; f) M. B. Rubin, M. Weiner, H.-D. Scharf, *ibid.* 98 (1976) 5699.
- [3] Die Existenz der analogen Kohlenulfide C₂S₂ und C₄S₂ konnte massenspektroskopisch bewiesen werden: D. Sülzle, H. Schwarz, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1384; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1591; *Chem. Ber.* 122 (1989) 1803. Inzwischen haben wir C₂S₂ auf unabhängigem Wege erzeugt und in einer Argonmatrix isoliert. Umgekehrt konnten H. Schwarz und D. Sülzle C₄O₂ durch Neutralisations-Reionisations-Massenspektrometrie ebenfalls nachweisen, siehe die direkt folgende Zuschrift: D. Sülzle, H. Schwarz, *Angew. Chem.* 102 (1990) 923; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990) Nr. 8.

- [4] a) G. P. Raine, H. F. Schaefer III, R. C. Haddon, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 194; b) R. C. Haddon, D. Poppinger, L. Radom, *ibid.* 97 (1975) 1645; c) R. C. Haddon, *Tetrahedron Lett.* 1972, 3897; d) J. Fleischhauer, M. Beckers, H.-D. Scharf, *ibid.* 1973, 4275; e) P. Lindner, Y. Öhrn, J. B. Sabin, *Int. J. Quantum Chem. Symp.* 7 (1973) 261; f) R. D. Brown, E. H. N. Rice, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 6475.
- [5] F. Henle, *Justus Liebig's Ann. Chem.* 350 (1906) 344.
- [6] a) R. L. DeKock, W. Weltner, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 7106; b) R. D. Brown, F. Eastwood, P. S. Elmer, P. D. Godfrey, *ibid.* 105 (1983) 6496; c) R. D. Brown, P. D. Godfrey, P. S. Elmer, M. Rodler, L. M. Tack, *ibid.* 107 (1985) 4112; d) R. D. Brown, D. E. Pullin, E. H. N. Rice, M. Rodler, *ibid.* 107 (1985) 7877.
- [7] J. J. P. Stewart, *J. Comput. Chem.* 10 (1989) 209, 221.
- [8] H. J. Werner, W. Meyer, *J. Chem. Phys.* 74 (1981) 5794; H. J. Werner, E. A. Reinsch, *ibid.* 76 (1982) 3144.
- [9] J. S. Binkley, M. J. Frisch, D. J. DeFrees, R. Krishnan, R. A. Whiteside, H. B. Schlegel, E. M. Fluder, J. A. Pople: *GAUSSIAN 82*, Carnegie-Mellon University, Pittsburgh 1982.
- [10] E. Wasserman, L. C. Snyder, W. A. Yager, *J. Chem. Phys.* 41 (1964) 1763.
- [11] a) R. J. Van Zee, G. R. Smith, W. Weltner, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 609; b) D. W. Ewing, *ibid.* 111 (1989) 8809.
- [12] R. J. Van Zee, R. F. Ferrante, K. J. Zeringue, W. Weltner, Jr., D. E. Ewing, *J. Chem. Phys.* 88 (1988) 3465.
- [13] a) E. Wasserman, L. Barash, W. A. Yager, *J. Am. Chem. Soc.* 87 (1965) 2075; b) G. R. Smith, W. Weltner, Jr., *J. Chem. Phys.* 62 (1975) 4592.
- [14] R. R. Lembke, R. F. Ferrante, W. Weltner, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 416.
- [15] J. H. Boothe, R. G. Wilkinson, S. Kushner, J. H. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* 75 (1953) 1732.
- [16] H. Balli, F. Kersting, *Justus Liebig's Ann. Chem.* 647 (1961) 1.
- [17] R. Kaushal, *J. Ind. Chem. Soc.* 17 (1940) 138.

Nachweis von 1,2,3-Butatrien-1,4-dion, seinem Radikalanion und seinem Radikalkation in der Gasphase**

Von Detlev Sülzle und Helmut Schwarz*

Professor Wolfgang Kirmse zum 60. Geburtstag gewidmet

Das außerordentliche Interesse^[1] an linearen oder quasi-linearen Cumulenen der allgemeinen Struktur XC_nY (X, Y: freies Elektronenpaar, H₂, O, S; *n* ≥ 2) hat mehrere Ursachen: Die Verbindungen, von denen einige als zentrale Zwischenstufen bei der Entstehung interstellarer Spezies vermutet werden, haben ungewöhnliche spektroskopische Eigenschaften, und ihre Reaktivität/Stabilität wie auch der elektronische Grundzustand (Singulett versus Tripletts) sollten einer „gerade/ungerade-Alternanz“ genügen. Während viele Kombinationen von XC_nY für *n* = 3, 5 schon lange bekannt sind, entzogen sich die geradzahigen Analoga (*n* = 2, 4, 6) oftmals einem zweifelsfreien experimentellen Nachweis. Daß dieser Befund aber nicht – wie ursprünglich vermutet^[2] – durch eine intrinsische Instabilität dieser Cumulene bedingt ist, sondern das Ergebnis schneller bimolekularer Reaktionen sein muß, belegt die Beobachtung, daß z. B. die Dithiocumulene SC_nS (*n* = 2, 4, 6)^[1, 3, 4] und auch die gemischten S/O-Cumulene SC₂O^[5] und SC₄O^[6] in der Gasphase durch Neutralisations-Reionisations-Massenspektrometrie (NRMS)^[7] identifiziert werden konnten.

Erfolglos waren dagegen alle bisher durchgeführten Experimente, geradzahige Cumulendione OC_nO (*n* = 2, 4, 6) herzustellen und zu charakterisieren. Obwohl beispielsweise Ethylendion OC₂O nach ab-initio-Rechnungen als kinetisch extrem stabilisiertes Tripletts vermutet wird^[8], ist es seit den

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

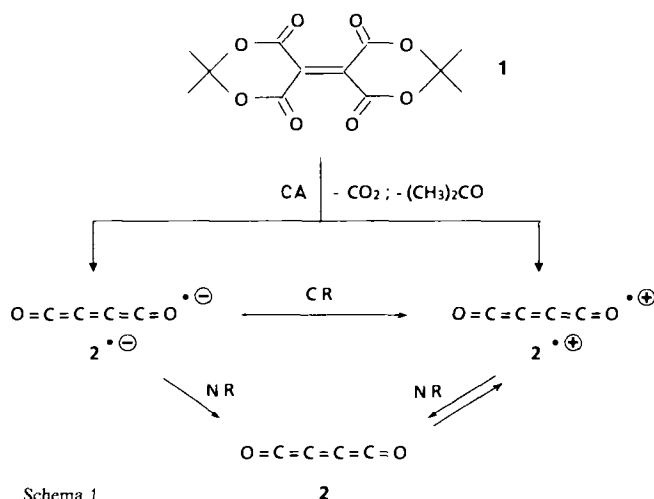
[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Graduiertenkolleg Chemie Berlin gefördert.

ersten Versuchen *Staudingers*^[9] bisher noch keiner Arbeitsgruppe gelungen, diese Verbindung zu fassen^[10].

Wir berichten hier über die Erzeugung des Radikalanions, Radikalkations und Neutalmoleküls von Butatriendion OC_4O **2** in der Gasphase. Unsere Versuche ergänzen die kürzlich von *Maier et al.*^[11] durchgeführten Matrixarbeiten.

Dissoziative Elektronenanlagerung^[12] an **1**^[13] liefert ein intensitätsstarkes Signal bei m/z 80, das einer Verbindung mit der Elementarzusammensetzung $\text{C}_4\text{O}_2^{\ominus}$ entspricht. Massenselektion von $\text{C}_4\text{O}_2^{\ominus}$ durch B(1)E und anschließende Stoßaktivierung des 8-keV-Ionenstrahls (Stoßgas O_2 ; 80% Transmission T) liefern das in Abbildung 1 a wiedergegebene CA(Collisional Activation)-Spektrum. Alle anionischen Zerfallsprodukte in Abbildung 1 a lassen sich durch direkte

Bindungsbrüche von $\mathbf{2}^{\ominus}$ erklären. Die Zuordnung, daß $\text{C}_4\text{O}_2^{\ominus}$ die Konnektivität OCCCCO^{\ominus} ($\mathbf{2}^{\ominus}$) hat, wird dadurch erhärtet, daß die Neigung von Radikalanionen zu Skelettumlagerungen wesentlich geringer ist als die von Radikalkationen^[14]. Folglich schließen wir, daß $\mathbf{1}^{\ominus}$ unter Eliminierung von CO_2 und $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ in $\mathbf{2}^{\ominus}$ übergeht (Schema



Schema 1.

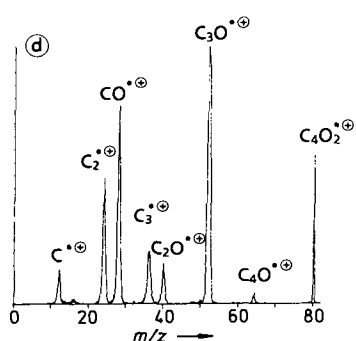
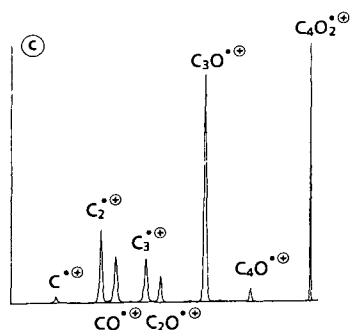
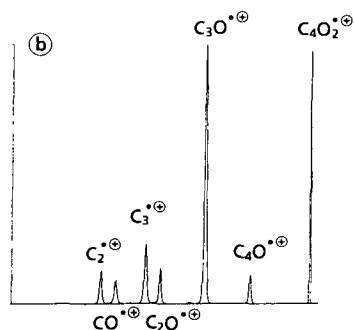
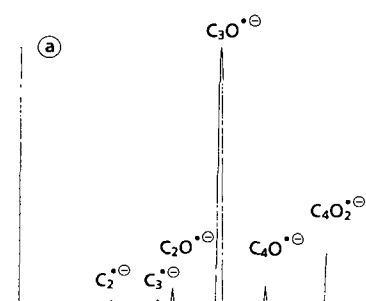


Abb. 1. a) CA-Spektrum von $\text{C}_4\text{O}_2^{\bullet\ominus}$ (Stoßgas O_2 , 80% T); b) CR-Spektrum von $\text{C}_4\text{O}_2^{\bullet\oplus}$ (O_2 , 80% T); c) NR-Spektrum von $\text{C}_4\text{O}_2^{\bullet\oplus}$ (O_2 , 80% T); d) NR-Spektrum von $\text{C}_4\text{O}_2^{\bullet\oplus}$ (Xe, 70% T ; O_2 , 80% T).

1). Wir halten ferner fest, daß bis auf $\text{CO}^{\bullet\oplus}$ (dessen Elektronenaffinität (EA) negativ ist) alle übrigen Spezies C_4O_2 , C_4O , C_2O , C_3 , C_2 und C_1 positive EA-Werte haben müssen.

Unterwirft man $\mathbf{2}^{\bullet\ominus}$ in einem weiteren Stoßexperiment einer vertikalen Ladungsumkehr (Charge Reversal, CR)^[14b, 15, 16], so erhält man das in Abbildung 1 b wiedergegebene Spektrum. Dieses enthält ein intensives „recovery signal“ für $\text{C}_4\text{O}_2^{\bullet\oplus}$, wodurch belegt ist, daß nicht nur $\text{C}_4\text{O}_2^{\bullet\ominus}$, sondern auch $\text{C}_4\text{O}_2^{\bullet\oplus}$ in einem Potentialminimum vorliegt. Bemerkenswert ist wiederum der für eine Cumulenstruktur $\mathbf{2}^{\bullet\oplus}$ so typische Abbauprozess über die Spaltung einzelner Bindungen.

Kann man aus dem Radikalanion $\mathbf{2}^{\bullet\ominus}$ und/oder dem -kation $\mathbf{2}^{\bullet\oplus}$ (letzteres ist auch durch direkte 70 eV-Elektronenstoßionisation von **1** zugänglich) durch Elektronentransfer neutrales Butatriendion **2** herstellen und in einem NRMS-Experiment charakterisieren? Wie aus Abbildung 1 c, d hervorgeht, ist die Antwort zweifelsfrei positiv: Aus $\mathbf{2}^{\bullet\ominus}$ läßt sich durch Oxidation zunächst **2** erzeugen, das anschließend zu $\mathbf{2}^{\bullet\oplus}$ weiteroxidiert wird (Abb. 1 c). Analog ist aus $\mathbf{2}^{\bullet\oplus}$ via Reduktion **2** zugänglich, das nach anschließender Reionisierung das in Abbildung 1 d gezeigte Spektrum liefert. Bemerkenswert sind 1) die außerordentlich intensitätstarken „recovery signals“, die auf günstige Franck-Condon-Übergänge hindeuten, und 2) die weitgehende Übereinstimmung der unter verschiedenen Bedingungen erzeugten NR-Spektren. Auch dies darf als Hinweis auf vergleichsweise geringfügige Strukturänderungen im System $\mathbf{2}^{\bullet\ominus} \rightarrow \mathbf{2} \rightleftharpoons \mathbf{2}^{\bullet\oplus}$ verstanden werden.

Fazit: Neutrales Butatriendion, sein Radikalanion und sein Radikalkation sind perfekt stabile Moleküle. Hätte es noch eines weiteren Beleges für diese Feststellung bedurft, so würde dieser durch ein unabhängiges Tandem-Experiment geliefert. Wird nämlich das in der Sequenz $\mathbf{2}^{\bullet\oplus} \rightarrow \mathbf{2} \rightarrow \mathbf{2}^{\bullet\oplus}$ reionisierte $\text{C}_4\text{O}_2^{\bullet\oplus}$ erneut massenselektiert und einer Stoßaktivierung unterworfen, so erhält man ein interferenzfreies NR-Spektrum, das identisch ist mit dem durch direkte Stoßaktivierung von $\mathbf{2}^{\bullet\oplus}$ erzeugten CA-Spektrum.

Eingegangen am 17. Mai 1990 [Z 3962]

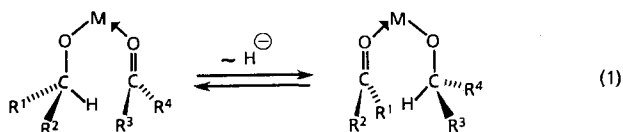
- [1] Ausführlicher Bericht: D. Sülzle, N. Byee, E. Fanghänel, H. Schwarz, *Chem. Ber.*, im Druck.
- [2] F. A. Cotton, G. Wilkinson: *Advanced Inorganic Chemistry*, Interscience Publisher, New York 1962, S. 226; L. D. Brown, W. N. Lipscomb, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 3968.
- [3] D. Sülzle, H. Schwarz, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1384; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1337.
- [4] D. Sülzle, H. Schwarz, *Chem. Ber.* 122 (1989) 1803.
- [5] D. Sülzle, J. K. Terlouw, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 628.
- [6] D. Sülzle, H. Schwarz, unveröffentlicht.
- [7] Übersichtsartikel: C. Wesdemiotis, F. W. McLafferty, *Chem. Rev.* 87 (1987) 485; J. K. Terlouw, H. Schwarz, *Angew. Chem.* 99 (1987) 829; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 805; H. Schwarz, *Pure Appl. Chem.* 61 (1989) 685; J. K. Terlouw, *Adv. Mass Spectrom.* 11 (1989) 984; J. L. Holmes, *Mass Spectrom. Rev.* 8 (1989) 513; F. W. McLafferty, *Science (Washington D.C.)* 247 (1990) 925.
- [8] G. P. Raine, H. F. Schaefer III, R. C. Hadders, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 194.
- [9] H. Staudinger, G. Anthes, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 46 (1913) 1426.
- [10] Literaturhinweis siehe [5].
- [11] G. Maier, H. P. Reisenauer, H. Balli, W. Brandt, R. Janoschek, *Angew. Chem.* 102 (1990) 920; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990), Nr. 6.
- [12] Alle Experimente wurden mit einem Viersektoren-Massenspektrometer der Anordnung BEBE unter Standardbedingungen durchgeführt (B magnetischer, E elektrischer Sektor).
- [13] H. R. Snyder, C. W. Kruse, *J. Am. Chem. Soc.* 80 (1958) 1942.
- [14] a) H. Budzikiewicz, *Angew. Chem.* 93 (1981) 635; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 624; b) J. H. Bowie, *Mass Spectrom. Rev.* 3 (1984) 161.
- [15] K. Levsen, H. Schwarz, *Mass Spectrom. Rev.* 2 (1983) 77.
- [16] J. H. Beynon, *Proc. Royal Soc. London Ser. A* 378 (1981) 1.

Eisen(II)-vermittelte Hydrid- und Methanidübertragung auf Carbonylgruppen**

Von Detlef Schröder und Helmut Schwarz*

Professor Günther Wilke zum 65. Geburtstag gewidmet

Der Verlauf des metallvermittelten Hydridtransfers bei der Meerwein-Ponndorf-Verley-Oppenauer (MPVO)-Reaktion [Gl. (1)]^[1] ist – den meisten Lehrbuchmeinungen zum Trotz – nicht durch einen einheitlichen Mechanismus zu beschreiben: Während das Metall M und das Lösungsmittel über den Aggregationsgrad in die Kinetik der Reaktion eingreifen^[2], bestimmen die Substituenten R neben der Reaktionsgeschwindigkeit auch, wie weit Eielektronenübertragungen^[3] zum Zuge kommen. Unstrittig ist allerdings, daß Alkyl- und Arylgruppentransfer mit der Hydridwanderung nicht konkurrieren können; Umlagerungen mit R ≠ H sind auch noch nie beschrieben worden^[4].



Wir berichten hier über eine zur MPVO-Reaktion analoge Gasphasenreaktion mit der wesentlichen Variante, daß 1) als Metall M das Übergangsmetall-Ion Fe^{II} fungiert und 2) neben dem Hydridtransfer zum ersten Mal auch Methanidübertragungen nachgewiesen werden. Für die Wanderung von R = CH₃⁺ wird gezeigt, daß sterische Manipulation am

Alkoxidteil zu einer drastischen Änderung des Reaktionsverlaufs führt. Ferner werden kinetische Isotopeneffekte für den Hydridtransfer mitgeteilt.

Wir führten Fourier-Transform-Ionencyclotronresonanz (FTICR)-Experimente durch, mit denen sequentielle Ion/Molekülreaktionen studiert werden können^[5], ohne daß diese durch Aggregationsphänomene oder Effekte von Gegenionen beeinflusst werden. Bei der Reaktionssequenz (Abb. 1a–g) werden zunächst in der externen Ionenquelle^[6] eines Spectrospin-CMS-47X-ICR-Gerätes^[7] mit einem Nd:YAG-Laser (Spectron System; 1064 nm) aus V2A-Stahl Metall-Ionen M⁺ (M = Cr, Mn, Fe, Ni) durch Laserdesorption/-ionisation^[8] erzeugt. In die eigentliche ICR-Zelle gelangen die Ionen durch ein System elektrischer Potentiale und Linsen. Im Feld eines supraleitenden Magneten (Oxford Instruments, Feldstärke 7.05 T) werden die auf nahezu thermische Energie abgebremsten Ionen M⁺ gespeichert (Abb. 1a). Durch geeignete Impulsfolgen^[9] werden alle in der Zelle vorhandenen Ionen außer denen des ⁵⁶Fe-Isotops entfernt (Abb. 1b). Die für die MPVO-Reaktion erforderlichen Alkoxid-Ionen FeOR⁺ (R = CH₃, C₂H₅, *i*-C₃H₇, *t*-C₄H₉ und Isotopomere) werden durch Ion/Molekülreaktionen von Fe⁺ mit eingepulsten^[10] Neutalmolekülen erzeugt. Als hierfür zweckmäßig haben sich Nitroalkane, Alkylnitrite und -nitrate sowie Alkylperoxide herausgestellt^[11]. Da aber in der ICR-Zelle zusätzlich Ketone (die für die eigentliche MPVO-Reaktion benötigt werden) und Argon^[12] vorhanden sind (*p*_{Keton} ≈ 10^{−8} mbar; *p*_{Ar} ≈ 10^{−7} mbar), entstehen in den diversen Ion/Molekülreaktionen viele Primär-, Sekundär- und Tertiär-Ionen (Abb. 1c). Aus dieser Produktpalette läßt sich z. B. im System Fe⁺/CD₃NO₂/(CH₃)₂CO durch geeignete Pulsfolgen „reines“ FeOCD₃⁺ **1** (*m/z* 90) leicht isolieren (Abb. 1d). Reaktion von **1** mit (CH₃)₂CO liefert die Produkte **2** und **3** mit *m/z* 116 bzw. 129 (Abb. 1e); das bei *m/z* 122 auftretende „Störsignal“ ist auf eine Reaktion von **1** mit restlichem CD₃NO₂ zurückzuführen^[13]. Die Genese von **3** via **2** läßt sich belegen, indem letzteres „isoliert“ (Abb. 1f) und selektiv mit Aceton zu **3** umgewandelt wird (Abb. 1g). Nebenbei sei erwähnt, daß die gesamte Reaktionsfolge M⁺ → **3** als ein MS-Experiment vierter Ordnung bezeichnet werden kann. Zur strukturellen Charakterisierung des FeO-*t*-C₄H₉⁺-Ions **3** sind aber noch zwei weitere Schritte erforderlich: 1) die „Isolation“ und 2) der stoßinduzierte Zerfall von **3**^[14]. Bevor die Ergebnisse dieser Experimente beschrieben werden, sollen kurz einige andere FeOR⁺/Keton-Systeme vorgestellt werden, um zu demonstrieren, daß die in Abbildung 1 implizierten Hydrid- und Methanidwanderungen recht allgemeiner Natur sind. Beispielsweise entstehen aus dem System Fe⁺/CH₃NO₂/(CD₃)₂CO die zu **1**, **2** und **3** isotopomeren Ionen FeOCH₃⁺ (*m/z* 87), FeOCH(CD₃)₂⁺ (*m/z* 121) und FeOC(CD₃)₃⁺ (*m/z* 138)^[15].

Daß der Hydridtransfer mit einem kinetischen Isotopeneffekt behaftet ist, läßt sich durch die Untersuchung des Paares FeOCD₂H⁺ (erzeugt aus Fe⁺ und CD₂HNO₂) und (CH₃)₂CO zeigen. Man erhält FeOCH(CH₃)₂⁺ und FeOCD(CH₃)₂⁺ im Verhältnis 0.78:1.0, aus dem sich nach statistischer Korrektur *k*_H/*k*_D = 1.6 ergibt.

Als Alkoxidliganden RO können auch Reste R ≠ Methyl fungieren. Dies sei an zwei Beispielen verdeutlicht, die darüber hinaus weitere Aspekte des Reaktionsablaufes enthüllen. In der Reaktion von FeOCH(CH₃)₂⁺ (erzeugt aus Fe⁺ und (CH₃)₂CHONO) mit (CD₃)₂CO erhält man nach 2 s die in Gleichung (2) wiedergegebene Produktverteilung (angegeben in % bezogen auf FeOCH(CH₃)₂⁺). Während das D₆-markierte Produkt **3c** durch eine einfache CH₃⁺-Wanderung aus dem „nicht isolierten“ Zwischenprodukt **4** entsteht und die D₉-Verbindung **3a** Folge einer Konsekutivreaktion ist (**4** → **2b** → **3a**), verlangt das Auftreten des D₃-markierten

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

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