

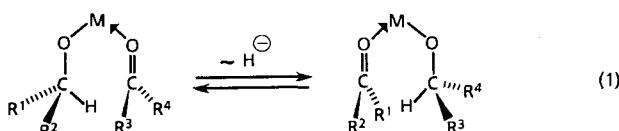
- [1] Ausführlicher Bericht: D. Sülzle, N. Byee, E. Fanghänel, H. Schwarz, *Chem. Ber.*, im Druck.
- [2] F. A. Cotton, G. Wilkinson: *Advanced Inorganic Chemistry*, Interscience Publisher, New York 1962, S. 226; L. D. Brown, W. N. Lipscomb, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 3968.
- [3] D. Sülzle, H. Schwarz, *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 Einelektronenübertragungen^[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⁺ 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

[*] 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.

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] Neutralmolekülen 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_{Ketone} ≈ 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 Isotopenefekt 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 Konkurrenzreaktion ist (4 → 2b → 3a), verlangt das Auftreten des D₃-markierten

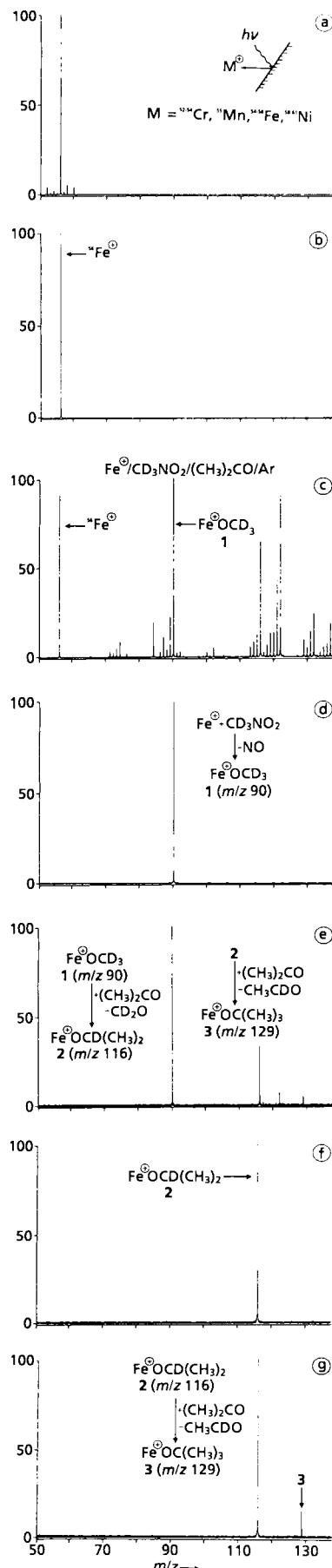
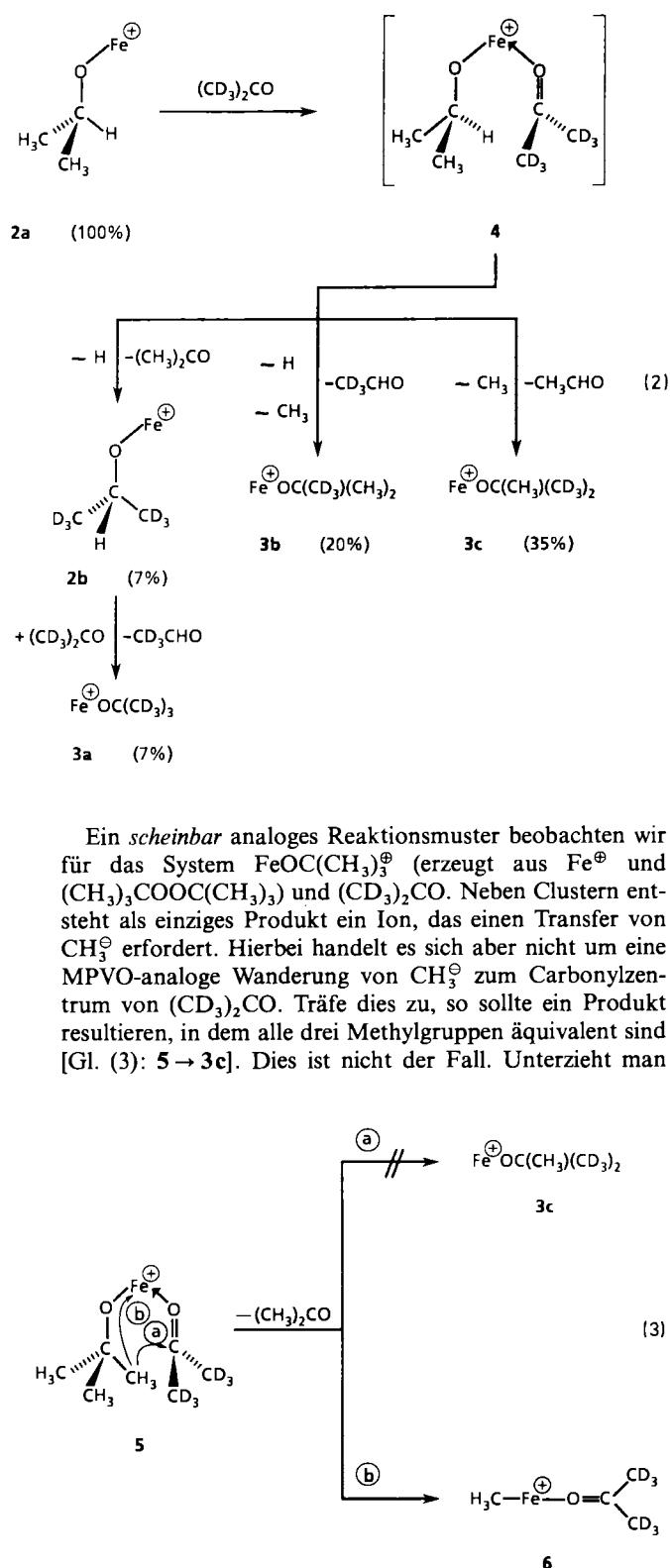


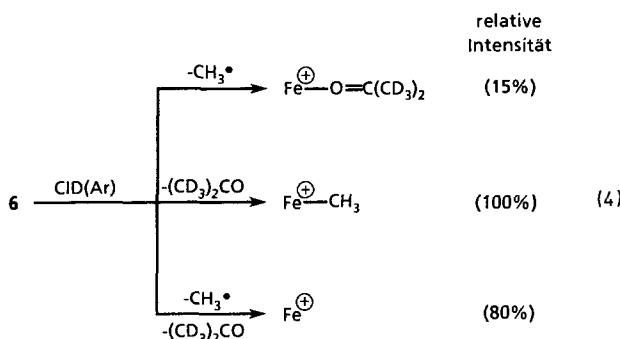
Abb. 1. a) Laserdesorption-/ionisation eines V2A-Stahls; b) „Isolation“ von $^{56}\text{Fe}^{\oplus}$; c) Reaktion von $^{56}\text{Fe}^{\oplus}$ mit CD_3NO_2 (eingepulst) und Aceton (10^{-8} mbar) in Gegenwart von Ar (10^{-7} mbar); d) „Isolation“ von FeOCD_3^{\oplus} (m/z 90); e) Reaktion von FeOCD_3^{\oplus} mit Aceton; f) „Isolation“ von $\text{FeOCD}(\text{CH}_3)_2^{\oplus}$ (m/z 116); g) Reaktion von $\text{FeOCD}(\text{CH}_3)_2^{\oplus}$ mit Aceton.

Alkoxids **3b** zwingend, daß die Lebensdauer von **4** ausreichend groß sein muß, um intern eine reziproke H/CD_3 -Wanderung zu ermöglichen.



Ein *scheinbar* analoges Reaktionsmuster beobachten wir für das System $\text{FeOC}(\text{CH}_3)_3^{\oplus}$ (erzeugt aus Fe^{\oplus} und $(\text{CH}_3)_3\text{COOC}(\text{CH}_3)_3$) und $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$. Neben Clustern entsteht als einziges Produkt ein Ion, das einen Transfer von CH_3^{\oplus} erfordert. Hierbei handelt es sich aber nicht um eine MPVO-analoge Wanderung von CH_3^{\oplus} zum Carbonylzentrum von $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$. Träfe dies zu, so sollte ein Produkt resultieren, in dem alle drei Methylgruppen äquivalent sind [Gl. (3): **5** \rightarrow **3c**]. Dies ist nicht der Fall. Unterzieht man

nämlich das Produkt **6** einem CID-Experiment, so erhält man Verbindungen, die eine Äquivalenz von CH_3/CD_3 zwingend ausschließen [Gl. (4)]. Auch ein Vergleich mit dem CID-Spektrum von authentischem $\text{FeOC}(\text{CH}_3)_3^{\oplus}$ [16] (direkt erzeugt aus Fe^{\oplus} und $(\text{CH}_3)_3\text{COOC}(\text{CH}_3)_3$) schließt den Reaktionsweg **5** \rightarrow **3c** aus. Statt dessen erfolgt $\beta\text{-CH}_3$ -Wande-



rung zum Metallzentrum^[17]. Die Ursache für diese abrupte Änderung der Reaktionstrajektorie ist derzeit nicht klar; möglicherweise führt die sterische Überladung zu einer Änderung der geometrischen Details am Fe⁺-Zentrum (beispielsweise Aufweitung des O-Fe-O-Winkels).

Es sollte erwähnt werden, daß die Fe⁺-vermittelten Hydrid/Methanid-Wanderungen des MPVO-Typs nicht auf Aceton als Acceptor beschränkt sind. Erste Untersuchungen ergeben, daß sich auch Acetaldehyd, 3-Pentanon und 4-Heptanon reduzieren lassen^[18], und die in Tabelle 1 wiedergegeben

Tabelle 1. Reaktionsprodukte der einfachen, der reziproken und der konsekutiven Wanderung von X⁺ (X = H, D, CH₃) im System FeOCHDCH₃⁺/CH₃CHO.

t [s]	Ausbeute an Produkt-Ionen [%] [a]				
	FeOCH ₂ CH ₃ ⁺	FeOCHDCH ₃ ⁺	[b] FeOCH(CH ₃) ₂ ⁺	FeOCD(CH ₃) ₂ ⁺	FeOC(CH ₃) ₃ ⁺
0	—	100	—	—	—
10	14	100	39	11	2
30	11	31	100	23	28

[a] Die „Ausbeuten“ sind bezogen auf das intensivste Signal = 100%. [b] Im vorliegenden Experiment ist das durch D-Transfer erzeugte Ion identisch mit dem Vorläufer FeOCHDCH₃⁺. Als Folge hiervon läßt sich kein H/D-Isotopeneffekt angeben.

benen Daten für das System FeOCHDCH₃⁺/CH₃CHO belegen, daß drei Reaktionsarten ablaufen: 1) Einfacher Transfer von H⁺, D⁺ oder CH₃⁺ gekoppelt mit dem Verlust von CH₃CDO, CH₃CHO bzw. CHDO; 2) reziproke Wanderung von H⁺/CH₃⁺, gefolgt von CH₂O-Abspaltung aus dem ursprünglichen CH₃CHO-Teil, und 3) die Entstehung von Tertiärprodukten des Typs FeOC(CH₃)₃⁺. Die beiden letzten Reaktionen gewinnen, was nicht überraschend ist, mit zunehmender Reaktionszeit an Bedeutung (Tabelle 1).

Eingegangen am 6. März 1990 [Z 3861]

CAS-Registry-Nummern:

1 (H statt D), 128054-63-7; 2a, 128054-65-9; 3, 128054-66-0; 3 (Et statt tBu), 128054-64-8; Acetaldehyd, 75-07-0; 3-Pentanon, 96-22-0; 4-Heptanon, 123-19-3; Aceton, 67-64-1; Methanid, 15194-58-8; Deuterium, 7782-39-0.

- [1] H. Meerwein, R. Schmidt, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 444 (1925) 221; W. Ponndorf, *Z. Angew. Chem.* 39 (1926) 138; A. Verley, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 37 (1925) 537; R. V. Oppenauer, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 56 (1937) 137; Übersichten: A. L. Wilds, *Org. React.* 2 (1944) 178; C. Djerassi, *ibid.* 6 (1951) 207.
- [2] R. B. Woodward, N. L. Wender, F. J. Brutschy, *J. Am. Chem. Soc.* 67 (1945) 1425; W. N. Moulton, R. E. van Atta, R. R. Ruch, *J. Org. Chem.* 26 (1961) 290; V. J. Shiner, Jr., D. Whittaker, *J. Am. Chem. Soc.* 85 (1963) 2337; B. J. Yager, C. K. Hancock, *J. Org. Chem.* 30 (1965) 1174; E. W. Warnhoff, P. Reynolds-Warnhoff, M. Y. H. Wong, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 5956.
- [3] E. C. Ashby, A. B. Goel, J. N. Argyropoulos, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 2273.
- [4] Übersicht: D. C. Bradley, R. C. Mehrotra, D. P. Gaur: *Metal Alkoxides*, Academic Press, London 1978, S. 250.

[5] R. B. Cody, R. C. Burnier, C. J. Cassady, B. S. Freiser, *Anal. Chem.* 54 (1982) 2225; S. W. Buckner, B. S. Freiser, *Polyhedron* 7 (1988) 1583; B. S. Freiser, *Chemtracts - Anal. Phys. Chem.* 1 (1989) 65.

[6] P. Kofel, M. Allemann, H. Kellerhans, K. P. Wanczek, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* 63 (1985) 97.

[7] Für eine Beschreibung der Maschine siehe: K. Eller, H. Schwarz, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* 93 (1989) 243; K. Eller, W. Zummack, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 621.

[8] B. S. Freiser, *Talanta* 32 (1985) 697; *Anal. Chim. Acta* 178 (1985) 137.

[9] R. A. Forbes, F. H. Laukien, J. Wronka, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* 83 (1988) 23.

[10] T. J. Carlin, B. S. Freiser, *Anal. Chem.* 55 (1983) 571.

[11] C. J. Cassady, B. S. Freiser, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 1566; L. F. Halle, F. S. Klein, J. L. Beauchamp, *ibid.* 106 (1984) 2543.

[12] Argon erfüllt zwei Funktionen, indem es 1) zur Stoßstabilisierung beiträgt und angeregte Zustände vernichtet und 2) als Stoßgas für stoßinduzierte Zerfälle dient (CID). Letztere werden zur strukturellen Charakterisierung der in den Ion/Molekülreaktionen entstandenen Produkte benutzt.

[13] Dies kann beispielsweise durch Verminderung des Partialdruckes von CD₃NO₂ demonstriert werden.

[14] Einem kürzlich erschienenen Standardwerk der Tandemmassenspektrometrie zufolge sollte die praktische Grenze bei (MS)⁵ liegen, und nur in äußerst günstigen Fällen sollte (MS)⁶ möglich sein: K. L. Busch, G. L. Glish, S. A. McLuckey: *Mass Spectrometry/Mass Spectrometry. Techniques and Applications of Tandem Mass Spectrometry*, VCH Publishers, New York 1988, S. 47. Einen „Weltrekord“ beschrieben kürzlich Cooks et al., denen es gelang, in einer modifizierten Paulschen Ionenfalle ein (MS)¹²-Experiment zu realisieren: J. N. Louris, J. S. Broadbelt-Lustig, R. G. Cooks, G. L. Glish, G. J. van Berk, S. A. McLuckey, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* 96 (1990) 117.

[15] Für das System Fe⁺/CH₃ONO/(CD₃)₂CO ist es uns gelungen, den Begegnungskomplex mit m/z 151 in einem CID(Ar)-Experiment strukturell zu charakterisieren. Die beobachteten Fragmente [Intensitäten in % bezogen auf m/z 151 = 100%: HFeO(CD₃)₂⁺ (Verlust von CH₂O; 44%), CH₃OFe⁺ (Abspaltung von (CD₃)₂CO; 34%), FeCD₃⁺ (5%), FeH⁺ (Verlust von CH₂O/(CD₃)₂CO; 14%) und Fe⁺ (Eliminierung von CH₃O/(CD₃)₂CO; 10%)] sind mit einer Konnektivität CH₃O-Fe-OC(CD₃)₂ vereinbar.

[16] Im CID-Spektrum von FeOC(CH₃)⁺ finden wir Verlust von CH₃, CH₄, (CH₃)₂CO und (CH₃)₂CO.

[17] Detaillierte Diskussion von wirklichen und vermeintlichen β-Alkylwanderungen zu Übergangsmetall-Ionen: S. Karraß, H. Schwarz, *Organometallics*, im Druck.

[18] D. Schröder, H. Schwarz, unveröffentlicht.

Topologisch interessante Käfige für negative Ionen mit extrem hoher „Koordinationszahl“: Eine ungewöhnliche Eigenschaft von V-O-Clustern **

Von Achim Müller*, Michael Penk, Ralf Rohlfing, Erich Krickemeyer und Joachim Döring

Professor Edwin Hengge zum 60. Geburtstag gewidmet

Während Einschlüsse von Molekülen in oxidische Festkörper, z. B. Zeolithe, seit längerer Zeit bekannt und von allgemeiner Bedeutung sind, konnte erst kürzlich die erste Einschlußverbindung löslicher Oxide in Form von [V₁₂O₃₂(CH₃CN)]⁴⁻ erhalten werden^[1a]. Auch über andere diskrete anorganische Wirt-Gast-Systeme ist kaum etwas bekannt. Gemischtaugliche V^{IV}/V^V- und V^{IV}-O-Cluster sind bezüglich ihrer Strukturvielfalt und ihrer Elektronenstruktur nach unseren Untersuchungen bemerkenswert, da einerseits V^{IV}- und V^V-Zentren in nahezu beliebigem Verhältnis zueinander vorliegen und andererseits die Koordinationsverhältnisse des Vanadiums stark variieren können^[1], wobei durch Verknüpfung von VO₅-Pyramiden die Bildung von „Hohl-

[*] Prof. Dr. A. Müller, Dipl.-Chem. M. Penk, Dipl.-Chem. R. Rohlfing, E. Krickemeyer, Dipl.-Chem. J. Döring
Fakultät für Chemie der Universität
Postfach 8640, D-4800 Bielefeld 1

[**] Wir danken Herrn Professor K. Wieghardt, Bochum, für die Durchführung von magnetischen Messungen.