

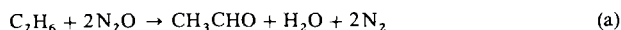
Fe⁺-katalysierte Gasphasenoxidation von Ethan durch N₂O**

Von *Detlef Schröder* und *Helmut Schwarz**

Professor Albert Eschenmoser zum 65. Geburtstag gewidmet

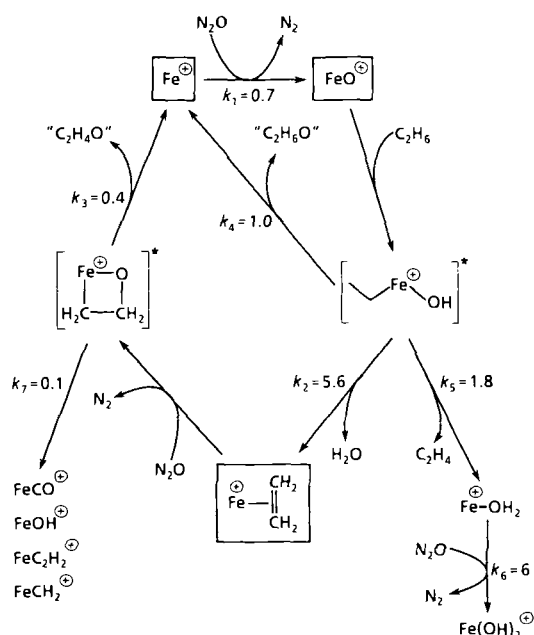
Obwohl thermodynamisch favorisiert, finden viele Oxidationsreaktionen bei Raumtemperatur nicht statt, es sei denn, die kinetischen Barrieren werden durch Katalysatoren erniedrigt. Dies ist für die Entstehung und Erhaltung des Lebens notwendig^[1], jedoch ein Hindernis, wenn in vitro einfache Substrate gezielt in „wertvollere“ Produkte umzuwandeln sind.

Wir berichten hier über eine Modellreaktion, bei der die Oxidation von Ethan mit N_2O [Gl. (a)] durch Fe^{II}



katalysiert wird. Obwohl der Prozeß stark exotherm ist ($\Delta H_r = -121 \text{ kcal mol}^{-1}$), findet er ohne Fe^\oplus nicht statt.

Die Oxidation erfolgt in der Gasphase, wobei sich die Einzelschritte des Fe^{\oplus} -katalysierten Cyclus (Schema 1) durch



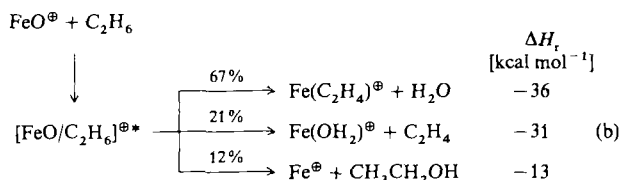
Schema 1. Katalysezyklus zur Fe^{\oplus} -vermittelten Oxidation von C_2H_6 durch N_2O . Die in $\text{cm}^3 \text{Molekül}^{-1} \text{s}^{-1}$ angegebenen Geschwindigkeitskonstanten k_i müssen alle mit 10^{-10} multipliziert werden.

Fourier-Transform-Ionencyclotronresonanz (FTICR) studieren lassen^[2]. Zu den einzelnen Reaktionen ist festzustellen:

1) Bei der schon von Freiser et al.^[7] untersuchten Reaktion von FeO^\oplus mit C_2H_6 wird der Begegnungskomplex $[\text{FeO}/\text{C}_2\text{H}_6]^\oplus$ nicht beobachtet; hingegen findet man Produkte von drei Reaktionswegen [Gl. (b)] mit den in Schema 1 angegebenen Geschwindigkeitskonstanten k_i . Alle Prozesse sind stark exotherm^[8].

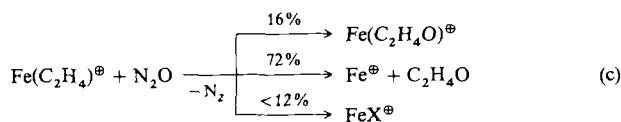
[*] Prof. Dr. H. Schwarz, Dipl.-Chem. D. Schröder
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität
Straße des 17. Juni 135, W-1000 Berlin 12

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



Daß FeO^\oplus der direkte Vorläufer für alle in Gleichung (b) aufgeführten Produkte ist, folgt aus einem Doppelresonanzexperiment: Wird die Resonanzfrequenz von FeO^\oplus eingestrahlt, dann unterbleiben die Reaktionen. Hinweise auf die Struktur der $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_4)^\oplus$ - und $\text{Fe}(\text{OH}_2)^\oplus$ -Ionen liefern Stoßaktivierungs- und Markierungsexperimente: Der Fe-C-H-Komplex m/z 84 verliert bei Stoßanregung mit Argon spezifisch C_2H_4 ; dieser Befund ist mit einer $\text{Fe}(\text{Ethylen})^\oplus$ -Struktur verträglich. Auch beim Ion m/z 74 entspricht die dominierende Reaktion mit Argon einer Abspaltung von H_2O ; daneben werden zu jeweils ca. 10 % H^\cdot und OH^\cdot abgespalten. Läge statt eines $\text{Fe}(\text{OH}_2)^\oplus$ - ein $\text{Fe}(\text{H})\text{OH}^\oplus$ -Komplex vor, so sollte aufgrund der Dissoziationsenergien $D(M^\oplus - X)$, $X = \text{H}, \text{OH}^{[9]}$, bevorzugt H^\cdot abgespalten werden. Auch die thermochemischen Daten begünstigen die $\text{Fe}(\text{OH}_2)^\oplus$ -Struktur um mehr als $14 \text{ kcal mol}^{-1 [8]}$. Auf die Rolle von $\text{Fe}(\text{OH}_2)^\oplus$ als „Senke“ im Katalysezyklus wird später noch einzugehen sein. Der Begegnungskomplex $[\text{FeO}/\text{C}_2\text{H}_6]^\oplus$ entspricht vermutlich $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{OH}^\oplus$, wie die Produktverteilung bei der Reaktion von FeO^\oplus mit CH_3CD_3 andeutet: Beim Zerfall von $(\text{FeO}/\text{CH}_3\text{CD}_3)^\oplus$ entstehen fast ausschließlich HDO und $\text{C}_2\text{H}_5\text{D}$, als Neutalmoleküle.

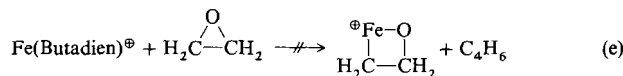
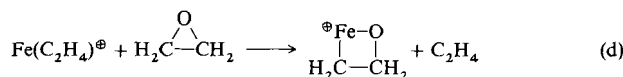
2), „Isoliertes“ $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})^\oplus$ reagiert mit N_2O unter Freisetzung von N_2 [Gl. (c)]. Da der freigesetzte Stickstoff einen Teil der Anregungsenergie als Translations- und Schwingungsenergie aufnimmt, überrascht es nicht, daß ein Signal für $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})^\oplus$ nachweisbar ist. Hauptprodukte sind allerdings Fe^\oplus und $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$. Beide Reaktionen liefern gemeinsam 88% der Produkte; die in Schema 1 durch k_7 angedeuteten Nebenprodukte ($\Sigma < 12\%$) entstehen zu nahezu gleichen Anteilen ($\text{X} = \text{CO}, \text{OH}, \text{C}_2\text{H}_2, \text{CH}_3$).



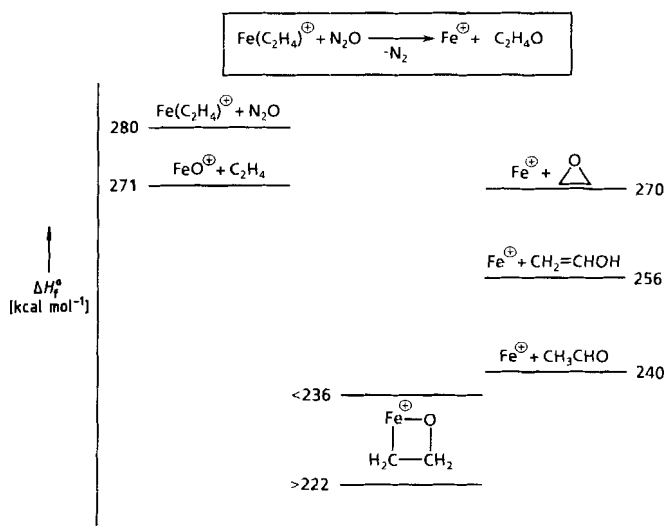
3) Bei dem Ion $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})^\oplus$ handelt es sich höchstwahrscheinlich um ein Ferraioxacyclobutan, da das „isolierte“ Ion unter Stoßanregung nahezu ausschließlich zu $\text{FeCH}_2^\oplus/\text{CH}_2\text{O}$ und $\text{Fe}^\oplus/\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ zerfällt. Die Entstehung von FeCH_2^\oplus wäre weder aus einem $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CHO})^\oplus$ - noch aus einem $\text{Fe}(\text{CH}_2=\text{CHOH})^\oplus$ -Komplex möglich. Daß der Metallacyclus unter Stoßanregung nicht zu $\text{FeO}^\oplus/\text{C}_2\text{H}_4$ zerfällt, folgt aus der Produktstabilität der beiden anderen denkbaren Cycloreversionen; hiernach ist $\text{FeO}^\oplus/\text{C}_2\text{H}_4$ um wenigstens 20 kcal mol^{-1} ungünstiger als $\text{FeCH}_2^\oplus/\text{CH}_2\text{O}$.

4) Die zentrale Frage in der Reaktion $\text{FeC}_2\text{H}_4^+ + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}^+ + \text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ [Gl. (c)] betrifft die Konstitution von $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$. Für die Neutralverbindung wären Oxiran, Vinylalkohol und Acetaldehyd chemisch sinnvoll. Wie aus Schema 2 ersichtlich, wäre die Bildung jedes der drei Isomere ausgehend von $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_4)^+/ \text{N}_2\text{O}$ exotherm. Da neutrale Spezies im FTICR-Experiment nicht direkt detektierbar sind, müssen sie indirekt nachgewiesen werden. Immerhin zeigt aber ein intensitätsschwaches Signal bei m/z 43 (CH_3CO^+), daß im Zuge dieser Reaktion Sauerstoff auf die C_2H_4 -Einheit übertragen worden sein muß.

Aus dem Auftreten bzw. Nichtauftreten der Ligandenverdrängungsreaktionen (d) und (e) lassen sich die Ober- und Untergrenzen der Bildungsenthalpie ΔH_f^0 des Metallacyclus $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})^\oplus$ abschätzen. Man erhält $222 < \Delta H_f^0(\text{FeC}_2\text{H}_4\text{O})^\oplus < 236 \text{ kcal mol}^{-1}$.

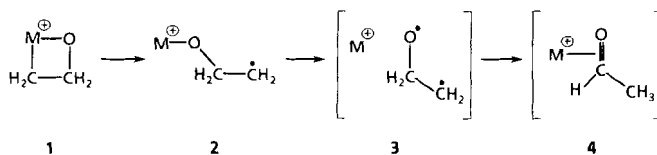


Daß trotz der stark exothermen Reaktion der Metallacyclus $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})^\oplus$ beobachtbar ist [Gl. (c)], muß damit zusammenhängen, daß der ebenfalls entstehende Stickstoff einen erheblichen Teil der Energie als kinetische Energie aufnimmt. Diese Vermutung erhält Gewicht durch die Beobachtung, daß in der um 9 kcal mol^{-1} weniger exothermen Reaktion $\text{FeO}^\oplus + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})^\oplus$ der Begegnungskomplex nicht detektierbar ist; statt dessen lassen sich nur Folgeprodukte nachweisen. Wenn aber bei der Bildung von $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})^\oplus$ aus $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_4)^\oplus$ und N_2O mindestens 9 kcal mol^{-1} der inneren Energie als Translationsenergie an N_2 abgegeben werden, dann scheidet Oxiran aus thermochemischen Gründen zwangsläufig als Oxidationsprodukt von C_2H_4 aus. Diese Feststellung wird untermauert durch ein unabhängig durchgeführtes Experiment: Fe^\oplus , das mit Argon ($p \approx 5 \times 10^{-8} \text{ mbar}$) ca. 20 s thermalisiert wurde, reagiert mit zugesetztem Oxiran unter anderem zu FeO^\oplus und C_2H_4 (25%); das bedeutet, daß $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_4)^\oplus/\text{N}_2\text{O}$ via $\text{Fe}^\oplus/\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ zu $\text{FeO}^\oplus/\text{C}_2\text{H}_4$ umgesetzt würde, wenn $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ dem Oxiran entspräche. Im Experiment [Gl. (c)] wird dies nicht beobachtet.



Schema 2.

Die Entscheidung zugunsten von Acetaldehyd wird durch ein „mechanistisches Kriterium“ erleichtert. Armentrout, Beauchamp et al.^[6, 10] weisen darauf hin, daß die schwächste Bindung in einem Metallacyclus des Typs 1 die Metall-Kohlenstoff-Bindung ist. Ein Bruch dieser Bindung mag, über diverse Ion/Dipolkomplexe, zu einem „metallgebundenen“ Diradikal 3 führen (Schema 3). Für ein freies Diradikal $\dot{\text{O}}\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{H}_2$ favorisieren experimentelle Daten und MO-Berechnungen^[11] eine Isomerisierung zu CH_3CHO . Trifft dies auch in Gegenwart von M^\oplus zu, dann resultiert im vorlie-



Schema 3.

genden Fall der Komplex 4. Es sollte nicht unerwähnt bleiben, daß auch das Nebenprodukt $\text{Fe}(\text{CO})^\oplus$ (4%) aus Reaktion (c) durch reduktive Eliminierung von CH_4 aus 4 entstanden sein könnte. Der Hauptweg wäre aber die Abspaltung von CH_3CHO und die Regenerierung von Fe^\oplus , das nun seinerseits einen neuen Cyclus startet. Fe^\oplus , daran besteht kein Zweifel, fungiert als Katalysator in Reaktion (a). Aus den in Schema 1 angegebenen Geschwindigkeitskonstanten k_1 läßt sich abschätzen, daß ein einzelnes Fe^\oplus -Ion ca. 2.5 Moleküle C_2H_6 umsetzt. Wo liegen die Senken, die die Turn-over-Zahl (noch) so klein halten? 1) Der Metallacyclus 1 ($\text{M} = \text{Fe}$) zerfällt nicht nur mit $k_3 = 0.4 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$ zu Fe^\oplus und CH_3CHO , sondern liefert auch andere Nebenprodukte ($k_7 = 0.1 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$); gemeinsam ist allen der Verlust von Fe^\oplus . 2) Eine starke Senke ist der Reaktionsweg mit der Geschwindigkeitskonstanten k_5 : $\text{Fe}(\text{OH})_2^\oplus$ setzt sich rasch mit N_2O zu $\text{Fe}(\text{OH})_2^\oplus$ um, das mit $\text{C}_2\text{H}_6/\text{N}_2\text{O}$ allerdings nur unmeßbar langsam weiterreagiert; $\text{Fe}(\text{OH})_2^\oplus$ ist also eine Sackgasse. Daß FeO^\oplus mit C_2H_6 reagiert, während $\text{Fe}(\text{OH})_2^\oplus$ reaktionsträge ist, verdient Beachtung: Obwohl beide Eisen-enthaltenden Ionen die formale Oxidationsstufe III aufweisen, ist für eine effiziente Aktivierung von CH-Bindungen nicht nur die Oxidationsstufe des Metalls allein maßgeblich.

Abschließend sei noch das Ergebnis eines weiteren Tests erwähnt, der als Maß für die Güte der k_i -Werte in Schema 1 angesehen werden darf (die ja ihrerseits aus der Reaktion von „isolierten“ Zwischenstufen hergeleitet worden sind). Verwendet man die so bestimmten Geschwindigkeitskonstanten für die Bestimmung der Zeitabhängigkeit der im Katalysezyklus auftretenden Ionen Fe^\oplus , FeO^\oplus , $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_4)^\oplus$ und $\text{Fe}(\text{OH})_2^\oplus$, so erhält man die in Abbildung 1 wiedergegebenen Funktionen. Theorie (ausgezogene Linie) und Experiment (Meßpunkte) stimmen angesichts der hinlänglich bekannten Fehlermöglichkeiten bei FTICR-Intensitätsmessungen gut überein. Vergleicht man Theorie und Experiment, so folgt: 1) Bei der „Isolierung“ der Zwischenpro-

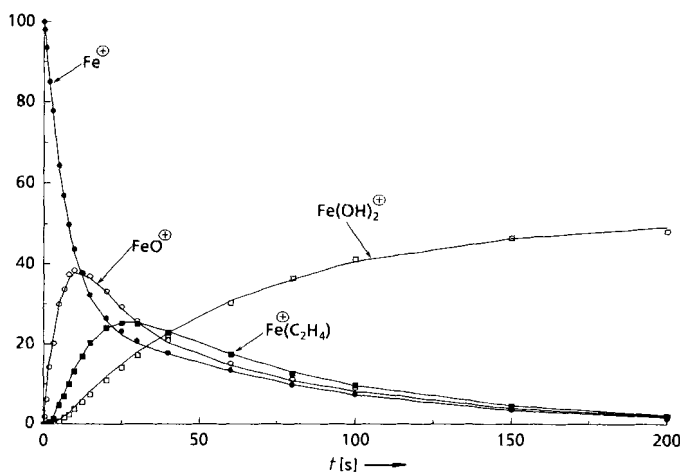


Abb. 1. Zeitliche Abhängigkeit der Ionenhäufigkeit für Fe^\oplus , FeO^\oplus , $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_4)^\oplus$ und $\text{Fe}(\text{OH})_2^\oplus$ im Intervall $0 < t < 200 \text{ s}$. Ausgezogene Linien basieren auf einer numerischen Lösung der jeweiligen Differentialgleichungen unter Benutzung der in Schema 1 angegebenen k_i -Werte (siehe Text). $\bullet, \blacksquare, \circ, \square$ = Meßwerte.

dukte ist keine merkliche Anregung eingetreten. 2) Zusätzliche Intermediate brauchen bei der Modellierung des Katalysezyklus nicht berücksichtigt zu werden.

Eingegangen am 15. Juni 1990 [Z 4017]

CAS-Registry-Nummern:

[FeOCH₂CH₂][⊕], 129871-75-6; C₂H₆, 74-84-0; N₂O, 10024-97-2; Fe[⊕], 14067-02-8; FeO[⊕], 12434-84-3; [Fe(H₂C=CH₂)][⊕], 109801-95-8.

- [1] A. Eschenmoser, *Angew. Chem.* 100 (1988) 5; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 5.
- [2] Bedingungen: In der externen Ionenquelle eines Spectrospin-CMS-47X-Massenspektrometers [3] werden Fe[⊕]-Ionen aus einem Stahltarget mittels eines Nd-YAG-Lasers (Spectron Systems; λ = 1064 nm) durch Laserdesorption/ionisation erzeugt [4]. Die Metall-Ionen werden mit einem System elektrischer Potentiale und Linsen zur eigentlichen ICR-Zelle transferiert. Hier werden sie, nach Abbremsen, im magnetischen Feld eines supraleitenden Magneten (Oxford Instruments) gespeichert (maximale Feldstärke 7.05 T). Das Isotop ⁵⁶Fe[⊕] wird durch Doppelresonanzexperimente „isoliert“ und mit N₂O (p = 8 × 10⁻⁸ mbar) zu FeO[⊕] umgesetzt [5]. Da diese Reaktion stark exotherm ist (1.8 eV) [6], entstehen die Produkte mit beträchtlicher Anregungsenergie, die allerdings durch Stöße mit der Umgebung abgeführt wird. FeO[⊕] wird „re-isoliert“ und nach Freiser [7] mit C₂H₆ (p = 1.2 × 10⁻⁸ mbar) zur Reaktion gebracht. Hauptprodukt ist FeC₂H₄[⊕] (70%), das nach erneuter „Isolierung“ erneut mit N₂O reagiert. Hierbei entstehen hauptsächlich (> 80%) „C₂H₄O“ und Fe[⊕]. Das regenerierte Fe[⊕] schließt den Kreislauf und steht für einen erneuten Cyclus zur Verfügung. – Es ist festzustellen, daß die Geschwindigkeitskonstanten k₁ innerhalb der Fehlergrenzen von ± 15% – unabhängig vom „Alter“ des Fe[⊕] gleich bleiben.
- [3] Detaillierte Beschreibung: a) K. Eller, H. Schwarz, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* 93 (1989) 243; b) K. Eller, W. Zummack, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 621.
- [4] a) B. S. Freiser, *Talanta* 32 (1985) 697; b) B. S. Freiser, *Anal. Chim. Acta* 178 (1985) 137.
- [5] a) M. M. Kappes, R. H. Staley, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 1286; b) M. M. Kappes, R. H. Staley, *J. Phys. Chem.* 85 (1981) 942.
- [6] S. K. Loh, E. R. Fisher, L. Lian, R. H. Schultz, P. B. Armentrout, *J. Phys. Chem.* 93 (1989) 3159.
- [7] T. C. Jackson, D. B. Jacobson, B. S. Freiser, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 1252.
- [8] Alle Reaktionsenthalpien wurden unter Benutzung bekannter ΔH_f-Werte [kcal mol⁻¹] abgeschätzt: Fe[⊕] 282; FeO[⊕] 259; Fe(C₂H₄)[⊕] 260; Fe(H₂O)[⊕] 196; Fe(HOH)[⊕] 211–223; Fe(Butadien)[⊕] 261; N₂O 20; C₂H₄ 12; C₂H₆ –20; H₂O –57; CH₂CH₂O –12; CH₂=C(H)OH –26; CH₃CHO –44; CH₃CH₂OH –56; CH₂=CH–CH=CH₂ 27.
- [9] T. F. Magnera, D. E. David, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 4100.
- [10] a) L. F. Halle, P. B. Armentrout, J. L. Beauchamp, *Organometallics* 2 (1983) 1829; b) H. Kang, J. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 5663; c) E. R. Fisher, P. B. Armentrout, *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 1674.
- [11] a) A. Lifshitz, H. Ben-Hamon, *J. Chem. Phys.* 87 (1983) 1782; b) J. G. Serafin, C. M. Friend, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 6019; c) F. W. McLafferty, *Science (Washington DC)* 247 (1990) 925; d) C. Wesdemiotis, B. Leyn, A. Fura, F. W. McLafferty, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.

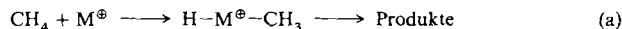
FeO[⊕] aktiviert Methan**

Von Detlef Schröder und Helmut Schwarz*

Professor Rolf Huisgen zum 70. Geburtstag gewidmet

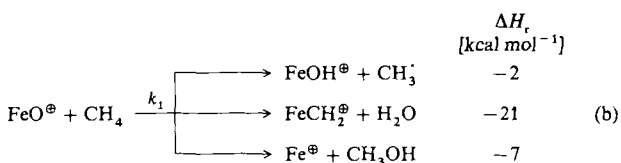
Der Metall-vermittelten Aktivierung von Methan kommt unter allen CH-Bindungsaktivierungen die größte Bedeutung zu^[1]. Dies hängt nicht nur mit dem außerordentlichen volkswirtschaftlichen Interesse an einer gezielten Umwandlung von Methan in „wertvollere“ Produkte wie Methanol zusammen; auch aus wissenschaftlicher Sicht ist dies eine

Herausforderung, der bisher höchstens in Ansätzen genügt werden konnte. Der bei vielen Substraten erfolgreich praktizierte Weg, Informationen über die Detailschritte der Aktivierung von CH-/CC-Bindungen durch Reaktion mit „nackten“ Übergangsmetall-Ionen zu erhalten^[2], scheitert an der simplen Tatsache, daß die oxidative Addition der meisten Metall-Ionen M[⊕] (M = Ti, V, Co, Fe, Nb, Rh, Sc, Y, La, Lu, Co, Ni, Zn und U)^[3] an CH₄ [Gl. (a)] endotherm ist^[4].



Ausgenommen sind nur jene Fälle, bei denen M[⊕] entweder elektronisch angeregt ist (wie bei Ti[⊕]^[5] oder Cr[⊕]^[6]) oder die Barriere der oxidativen Addition durch eine kinetische Anregung von M[⊕] überwunden wird^[2b, 7]. Die Reaktion von nackten Metallatomen M (M = Mn, Fe, Co, Ni, Zn) mit CH₄ in einer Edelgasmatrix gelingt ebenfalls nur nach photochemischer Anregung von M^[8]. Der zuweilen nützliche Weg, CH-/CC-Bindungen nicht durch einzelne Metall-Ionen, sondern durch homo- oder heteronucleare ionische Cluster zu aktivieren^[9], war bisher ebenfalls erfolglos^[10].

Ein naheliegendes Experiment, die Reaktionsenthalpie der Methan-Aktivierung günstig zu beeinflussen, ist die Verwendung von MO[⊕] anstelle von M[⊕]^[11]. Tatsächlich gelang es Freiser et al.^[12], die Reaktionsbereitschaft von Alkanen durch Einsatz von FeO[⊕] statt Fe[⊕] zu erhöhen. Die Autoren berichten allerdings, daß „kaltes“ FeO[⊕] mit CH₄ in der Gasphase nicht reagiert, obwohl alle in Gleichung (b) aufgeführten Prozesse exotherm sind^[13].



Wir können dieses Ergebnis^[12] nicht bestätigen. FeO[⊕], unter FTICR(Fourier-Transform-Ionen-Cyclotronresonanz)-Bedingungen^[14] aus Fe[⊕] und N₂O erzeugt, liefert alle in Gleichung (b) aufgeführten Produkte, und zwar im Verhältnis 57:2:41^[19]. Die Vermutung, daß das unter unseren Bedingungen erzeugte FeO[⊕] angeregt sein könnte^[20] und somit für die Aktivierung von CH₄ verantwortlich wäre, ist unbegründet. Dies folgt unmittelbar aus Kontrollexperimenten, bei denen FeO[⊕] unter den unterschiedlichsten Bedingungen (Variation der Trapping-Zeit oder der Quench-Partner) mit CH₄ zur Reaktion gebracht wurde, ohne daß eine Änderung der Produktverteilung oder der Geschwindigkeitskonstanten k₁ festzustellen war. Für k₁ erhalten wir einen Wert von k₁ = 2.0 × 10⁻¹⁰ cm³ Molekül⁻¹ s⁻¹. Dieser Wert ist zwar deutlich kleiner als der für die analoge Reaktion von FeO[⊕] mit C₂H₆ (k = 8.4 × 10⁻¹⁰ cm³ Molekül⁻¹ s⁻¹^[12, 21]), aber immerhin um zwei Größenordnungen größer als die Geschwindigkeitskonstante der Assoziationsreaktion von M[⊕] mit CH₄^[3b].

Die Reaktionen von FeO[⊕] mit CH₂D₂ bzw. CD₄ ergeben die in Gleichung (c) angegebene Produktverteilungen^[22], die Rückschlüsse auf den Reaktionsmechanismus ermöglichen. Aus dem Vergleich der Bildungsgeschwindigkeit von FeOD[⊕] und FeOH[⊕] (Reaktion mit CH₂D₂) erhält man als kinetischen Isotopeneffekt k_H/k_D = 4.6; vergleicht man die Verteilung der Produkte FeOX[⊕] (X = H, D) und Fe[⊕] bei CH₄, CH₂D₂ und CD₄, so folgt, daß die Bildung von Fe[⊕],

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

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Volkswagen-Stiftung und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.