

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

Eingegangen am 15. Juni 1990 [Z 4017]

CAS-Registry-Nummern:  
 $[\text{FeOCH}_2\text{CH}_2]^{\oplus}$ , 129871-75-6;  $\text{C}_2\text{H}_6$ , 74-84-0;  $\text{N}_2\text{O}$ , 10024-97-2;  $\text{Fe}^{\oplus}$ , 14067-02-8;  $\text{FeO}^{\oplus}$ , 12434-84-3;  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2)]^{\oplus}$ , 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  $\text{Fe}^{\oplus}$ -Ionen aus einem Stahltarget mittels eines Nd-YAG-Lasers (Spectron Systems;  $\lambda = 1064$  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  $^{56}\text{Fe}^{\oplus}$  wird durch Doppelresonanzexperimente „isoliert“ und mit  $\text{N}_2\text{O}$  ( $p = 8 \times 10^{-8}$  mbar) zu  $\text{FeO}^{\oplus}$  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.  $\text{FeO}^{\oplus}$  wird „re-isoliert“ und nach Freiser [7] mit  $\text{C}_2\text{H}_6$  ( $p = 1.2 \times 10^{-8}$  mbar) zur Reaktion gebracht. Hauptprodukt ist  $\text{FeC}_2\text{H}_4^{\oplus}$  (70%), das nach erneuter „Isolierung“ erneut mit  $\text{N}_2\text{O}$  reagiert. Hierbei entstehen hauptsächlich (> 80%)  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}^{\oplus}$  und  $\text{Fe}^{\oplus}$ . Das regenerierte  $\text{Fe}^{\oplus}$  schließt den Kreislauf und steht für einen erneuten Cyclus zur Verfügung. – Es ist festzustellen, daß die Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$  – innerhalb der Fehlergrenzen von  $\pm 15\%$  – unabhängig vom „Alter“ des  $\text{Fe}^{\oplus}$  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  $\Delta H_f$ -Werte [ $\text{kcal mol}^{-1}$ ] abgeschätzt:  $\text{Fe}^{\oplus}$  282;  $\text{FeO}^{\oplus}$  259;  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_4)^{\oplus}$  260;  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})^{\oplus}$  196;  $\text{Fe}(\text{H})\text{OH}^{\oplus}$  211–223;  $\text{Fe}(\text{Butadien})^{\oplus}$  261;  $\text{N}_2\text{O}$  20;  $\text{C}_2\text{H}_4$  12;  $\text{C}_2\text{H}_6$  – 20;  $\text{H}_2\text{O}$  – 57;  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$  – 12;  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{H})\text{OH}$  – 26;  $\text{CH}_3\text{CHO}$  – 44;  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  – 56;  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$  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<sup>⊕</sup> aktiviert Methan \*\*

Von Detlef Schröder und Helmut Schwarz\*

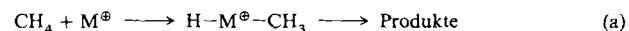
Professor Rolf Huisgen zum 70. Geburtstag gewidmet

Der Metall-vermittelten Aktivierung von Methan kommt unter allen CH-Bindungsaktivierungen die größte Bedeutung zu<sup>[1]</sup>. 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

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

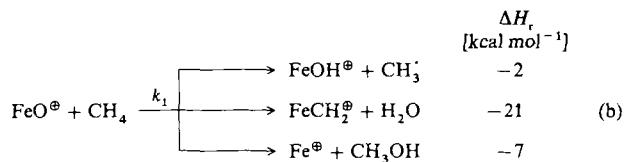
[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Volkswagen-Stiftung und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

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<sup>[2]</sup>, scheitert an der simplen Tatsache, daß die oxidative Addition der meisten Metall-Ionen  $\text{M}^{\oplus}$  ( $\text{M} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Co}, \text{Fe}, \text{Nb}, \text{Rh}, \text{Sc}, \text{Y}, \text{La}, \text{Lu}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$  und  $\text{U}$ )<sup>[3]</sup> an  $\text{CH}_4$  [Gl. (a)] endotherm ist<sup>[4]</sup>.



Ausgenommen sind nur jene Fälle, bei denen  $\text{M}^{\oplus}$  entweder elektronisch angeregt ist (wie bei  $\text{Ti}^{\oplus}$ <sup>[5]</sup> oder  $\text{Cr}^{\oplus}$ <sup>[6]</sup>) oder die Barriere der oxidativen Addition durch eine kinetische Anregung von  $\text{M}^{\oplus}$  überwunden wird<sup>[2b, 7]</sup>. Die Reaktion von nackten Metallatomen  $\text{M}$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$ ) mit  $\text{CH}_4$  in einer Edelgasmatrix gelingt ebenfalls nur nach photochemischer Anregung von  $\text{M}$ <sup>[8]</sup>. Der zuweilen nützliche Weg, CH-/CC-Bindungen nicht durch einzelne Metall-Ionen, sondern durch homo- oder heteronukleare ionische Cluster zu aktivieren<sup>[9]</sup>, war bisher ebenfalls erfolglos<sup>[10]</sup>.

Ein naheliegendes Experiment, die Reaktionsenthalpie der Methan-Aktivierung günstig zu beeinflussen, ist die Verwendung von  $\text{MO}^{\oplus}$  anstelle von  $\text{M}^{\oplus}$ <sup>[11]</sup>. Tatsächlich gelang es Freiser et al.<sup>[12]</sup>, die Reaktionsbereitschaft von Alkanen durch Einsatz von  $\text{FeO}^{\oplus}$  statt  $\text{Fe}^{\oplus}$  zu erhöhen. Die Autoren berichten allerdings, daß „kaltes“  $\text{FeO}^{\oplus}$  mit  $\text{CH}_4$  in der Gasphase nicht reagiert, obwohl alle in Gleichung (b) aufgeführten Prozesse exotherm sind<sup>[13]</sup>.



Wir können dieses Ergebnis<sup>[12]</sup> nicht bestätigen.  $\text{FeO}^{\oplus}$ , unter FTICR(Fourier-Transform-Ionen-Cyclotronresonanz)-Bedingungen<sup>[14]</sup> aus  $\text{Fe}^{\oplus}$  und  $\text{N}_2\text{O}$  erzeugt, liefert alle in Gleichung (b) aufgeführten Produkte, und zwar im Verhältnis 57:2:41<sup>[19]</sup>. Die Vermutung, daß das unter unseren Bedingungen erzeugte  $\text{FeO}^{\oplus}$  angeregt sein könnte<sup>[20]</sup> und somit für die Aktivierung von  $\text{CH}_4$  verantwortlich wäre, ist unbegründet. Dies folgt unmittelbar aus Kontrollexperimenten, bei denen  $\text{FeO}^{\oplus}$  unter den unterschiedlichsten Bedingungen (Variation der Trapping-Zeit oder der Quench-Partner) mit  $\text{CH}_4$  zur Reaktion gebracht wurde, ohne daß eine Änderung der Produktverteilung oder der Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$  festzustellen war. Für  $k_1$  erhalten wir einen Wert von  $k_1 = 2.0 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ Molek}\text{ü}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Dieser Wert ist zwar deutlich kleiner als der für die analoge Reaktion von  $\text{FeO}^{\oplus}$  mit  $\text{C}_2\text{H}_6$  ( $k = 8.4 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ Molek}\text{ü}^{-1} \text{ s}^{-1}$ <sup>[12, 21]</sup>), aber immerhin um zwei Größenordnungen größer als die Geschwindigkeitskonstante der Assoziationsreaktion von  $\text{M}^{\oplus}$  mit  $\text{CH}_4$ <sup>[3b]</sup>.

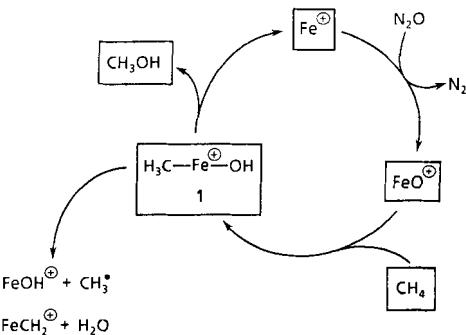
Die Reaktionen von  $\text{FeO}^{\oplus}$  mit  $\text{CH}_2\text{D}_2$  bzw.  $\text{CD}_4$  ergeben die in Gleichung (c) angegebene Produktverteilungen<sup>[22]</sup>, die Rückschlüsse auf den Reaktionsmechanismus ermöglichen. Aus dem Vergleich der Bildungsgeschwindigkeit von  $\text{FeOD}^{\oplus}$  und  $\text{FeOH}^{\oplus}$  (Reaktion mit  $\text{CH}_2\text{D}_2$ ) erhält man als kinetischen Isotopeneffekt  $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 4.6$ ; vergleicht man die Verteilung der Produkte  $\text{FeOX}^{\oplus}$  ( $\text{X} = \text{H}, \text{D}$ ) und  $\text{Fe}^{\oplus}$  bei  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CH}_2\text{D}_2$  und  $\text{CD}_4$ , so folgt, daß die Bildung von  $\text{Fe}^{\oplus}$ ,

die aus thermodynamischen Gründen zwangsläufig mit der Erzeugung von  $\text{CH}_3\text{OH}$  gekoppelt sein muß, ebenfalls durch einen Isotopeneffekt begünstigt wird.

	rel. Anteil [%]	
$\text{FeO}^\oplus + \text{CH}_2\text{D}_2$	9	
	41	
	50	(c)
$\text{FeO}^\oplus + \text{CD}_4$	35	
	65	

Die beobachteten Isotopeneffekte lassen sich zwangsläufig erklären, wenn als zentrale Zwischenstufe das Intermediat  $\text{CH}_3\text{FeOH}^\oplus$  1 postuliert wird, für dessen Entstehung mehrere Wege denkbar sind.

Obwohl in den hier beschriebenen Experimenten<sup>[23]</sup>  $\text{Fe}^\oplus$  in „äquimolaren“ Mengen umgesetzt wird, sollte erwähnt werden, daß die Chancen einer *katalytischen* Aktivierung von  $\text{CH}_4$  mit  $\text{FeO}^\oplus$  nicht gering sind, da das im Zuge der



Schema 1.

reduktiven Eliminierung von  $\text{CH}_3\text{OH}$  regenerierte  $\text{Fe}^\oplus$  durch z. B.  $\text{N}_2\text{O}$  leicht dem Cyclus wieder zugeführt werden kann (Schema 1)<sup>[24]</sup>.

Eingegangen am 18. Juli 1990 [Z 4073]

CAS-Registry-Nummern:

D, 7782-39-0;  $\text{FeO}^\oplus$ , 12434-84-3;  $\text{CH}_4$ , 74-82-8.

- [1] A. E. Shilov: *Activation of Saturated Hydrocarbons by Transition Metal Complexes*, Reidel, Boston 1984; D. J. Trevor, D. M. Cox, A. Kaldor, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 3742; H. D. Gesser, N. R. Hunter, C. B. Prakash, *Chem. Rev.* 85 (1985) 235.
- [2] Übersichtsartikel: a) H. Schwarz, *Acc. Chem. Res.* 22 (1989) 282; b) P. B. Armentrout, J. L. Beauchamp, *ibid.* 22 (1989) 315, zit. Lit.
- [3] Ausgewählte Literatur: a) N. Aristov, P. B. Armentrout, *J. Phys. Chem.* 91 (1987) 6178; b) R. Tonkyn, M. Ronan, J. C. Weisshaar, *ibid.* 92 (1988) 92; c) L. S. Sunderlin, P. B. Armentrout, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 3845.
- [4] Hiervom ausgenommen sind die Übergangsmetall-Ionen  $\text{M}^\oplus = \text{Ta}^\oplus$ ,  $\text{W}^\oplus$ ,  $\text{Os}^\oplus$ ,  $\text{Ir}^\oplus$ ,  $\text{Pt}^\oplus$ , für die kürzlich gezeigt wurde, daß sie Methan unter Bildung von  $\text{MCH}_2^\oplus$  dehydrieren. Für  $\text{Ta}^\oplus$ ,  $\text{W}^\oplus$  und  $\text{Pt}^\oplus$  wurde ferner gefunden, daß sie Methan zu „polymerisieren“ vermögen ( $\text{M}^\oplus + \text{CH}_4 \rightarrow \text{MC}_4\text{H}_8^\oplus + 4\text{H}_2$ ): J. L. Beauchamp, K. Irikura, *NATO ASI Fundam. Gas Phase Ion Chem.*, Frankreich, 1990. – Wir danken Prof. J. L. Beauchamp, Pasadena, für die Erlaubnis, diese Ergebnisse zitieren zu dürfen.
- [5] L. S. Sunderlin, P. B. Armentrout, *J. Phys. Chem.* 92 (1988) 1209.
- [6] L. F. Halle, P. B. Armentrout, J. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 962; W. D. Reents, Jr., F. Strobel, R. B. Freas III, J. Wronka, D. P. Ridge, *J. Phys. Chem.* 89 (1985) 5666; R. Georgiadis, P. B. Armentrout, *ibid.* 92 (1988) 7060.

[7] R. H. Schultz, J. L. Elkind, P. B. Armentrout, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 411.

[8] Z. H. Kafafi, R. H. Hauge, J. L. Margrave, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 6134; J. M. Parnis, S. A. Mitchell, J. Garcia-Prieto, G. A. Ozin, *ibid.* 107 (1985) 8169; S.-C. Chang, R. H. Hauge, W. E. Billups, J. L. Margrave, Z. H. Kafafi, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 205, zit. Lit.; A. B. Anderson, S. Baldwin, *Organometallics* 6 (1987) 1621. – Für Matrixexperimente zur lichtinduzierten  $\text{CH}_4$ -Aktivierung durch Übergangsmetallfragmente siehe: R. N. Perutz, *Pure Appl. Chem.* 62 (1990) 1103.

[9] S. W. Buckner, B. S. Freiser, *Polyhedron* 7 (1988) 1583; B. S. Freiser, *Chemtracts: Anal. Phys. Chem.* 1 (1989) 65.

[10] M. P. Irion, A. Selinger, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 93 (1989) 1408; Y. Huang, B. S. Freiser, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 387, zit. Lit.

[11] K. K. Irikura, J. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 75.

[12] T. C. Jackson, D. B. Jacobson, B. S. Freiser, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 1252.

[13] Die Reaktionsenthalpien wurden unter Benutzung bekannter  $\Delta H_f^\ominus$ -Werte [kcal mol<sup>-1</sup>] abgeschätzt:  $\text{Fe}^\oplus$  282;  $\text{FeO}^\oplus$  259;  $\text{FeOH}^\oplus$  206;  $\text{FeCH}_2^\oplus$  278;  $\text{CH}_3^\oplus$  34;  $\text{CH}_3\text{OH}$  – 47;  $\text{H}_2\text{O}$  – 57.

[14] Folgende Bedingungen werden angewendet: In der externen Ionenquelle eines Spectrospin-CMS-47X-FTICR-Gerätes [15] werden  $\text{Fe}^\oplus$ -Ionen aus einem Stahltarget mittels eines Nd-YAG-Lasers (Spectrotron Systems;  $\lambda = 1064$  nm) durch Laserdesorption/-ionisation erzeugt [16]. Die Metall-Ionen werden mit einem System elektrischer Potentiale und Linsen zur eigentlichen ICR-Zelle transferiert. Hier werden sie, nach Abbremmen, im magnetischen Feld eines supraleitenden Magneten (Oxford Instruments) gespeichert (maximale Feldstärke 7.05 T). Das Isotop  $^{56}\text{Fe}^\oplus$  wird durch Doppelresonanzexperimente „isoliert“ und mit eingepulstem  $\text{N}_2\text{O}$  ( $p: 10^{-5}$  mbar) zu  $\text{FeO}^\oplus$  umgesetzt [17]. Diese Reaktion ist stark exotherm [18]; die Überschußenergie wird durch Stöße mit Argon ( $p: 0.2 - 2 \times 10^{-7}$  mbar) abgeführt.  $\text{FeO}^\oplus$  wird „re-isoliert“ und mit  $\text{CH}_4$  ( $p: 0.5 - 2 \times 10^{-8}$  mbar) zur Reaktion gebracht.

[15] Detaillierte Beschreibung: 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.

[16] B. S. Freiser, *Talanta* 32 (1985) 697.

[17] M. M. Kappes, R. H. Staley, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 1286.

[18] S. K. Loh, E. R. Fisher, L. Lian, R. H. Schultz, P. B. Armentrout, *J. Phys. Chem.* 93 (1989) 3159.

[19] Die thermodynamisch begünstigte  $\text{H}_2\text{O}$ -Abspaltung ist vermutlich kinetisch gehemmt.

[20] Für  $\text{FeO}^\oplus$  gibt es vier tiefliegende Zustände, und zwar  $^4\Pi$ ,  $^4\Delta$ ,  $^4\Phi$  und  $^6\Sigma^+$ . Es liegen bisher keine experimentellen Zuordnungen vor (siehe auch [18]).

[21] D. Schröder, H. Schwarz, *Angew. Chem.* 102 (1990) 1466; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990) Nr. 12.

[22] Die Intensität der Signale für  $\text{FeCHD}^\oplus$  bzw.  $\text{FeCD}_2^\oplus$  ist für eine quantitative Auswertung zu gering.

[23] Unsere Ergebnisse haben Prof. B. S. Freiser, Purdue University, veranlaßt, die früheren Untersuchungen [12] zu wiederholen. Eine perfekte Übereinstimmung mit unseren Befunden wird bestätigt (B. S. Freiser, persönliche Mitteilung, 13. Juni 1990). – Wir danken Prof. B. S. Freiser und Prof. D. Jacobson für die prompte Durchführung der Kontrollversuche.

[24] Für die  $\text{Fe}^\oplus$ -vermittelte *katalytische* Oxidation von  $\text{C}_2\text{H}_6$  mit  $\text{N}_2\text{O}$  siehe [21].

## Darstellung und direkte NMR-spektroskopische Beobachtung von $[(\eta^4\text{-aren})\text{Cr}(\text{CO})_3]$ -Dianionen \*\*

Von Hans G. Wey und Holger Butenschön \*

Während Haptizitätswechsel  $\eta^6 \rightarrow \eta^4$  an  $[(\text{aren})\text{Cr}(\text{CO})_3]$ -Komplexen durch Umsetzung mit zweizähnigen Phosphanen nicht gelangen<sup>[1]</sup>, sind  $[(\eta^4\text{-aren})\text{Cr}(\text{CO})_3]$ -Dianionen bekannt und wurden zur Synthese funktionalisierter Cyclohexadienyl-Komplexe<sup>[2]</sup> und zur  $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Übertragung unter milden Bedingungen verwendet<sup>[3]</sup>. Die bisher einzige vollständig charakterisierte Verbindung dieser Art ist das bei Raumtemperatur stabile  $[(\eta^4\text{-naphthalin})\text{Cr}(\text{CO})_3]$ -Dianion.

[\*] Dr. H. Butenschön, Dr. H. G. Wey  
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung  
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, W-4330 Mülheim a.d. Ruhr 1

[\*\*] H. G. W. dankt der Max-Planck-Gesellschaft für ein Promotionsstipendium, H. B. dem Verband der Chemischen Industrie e. V. für ein Liebig-Stipendium. Wir danken dem Direktor des Max-Planck-Instituts für Kohlenforschung, Herrn Prof. Dr. G. Wilke, für sein förderndes Interesse.