

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 regensierte 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.

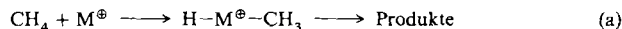
FeO[⊕] aktiviert Methan**

Von Detlef Schröder und Helmut Schwarz*

Professor Rolf Huisgen zum 70. Geburtstag gewidmet

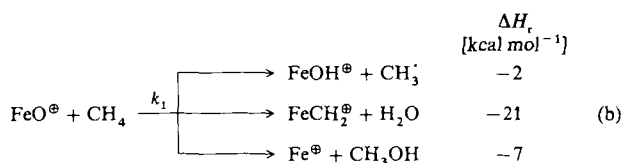
Der Metall-vermittelten Aktivierung von Methan kommt unter allen CH-Bindungsaktivierungen die größte Bedeutung zu^[1]. Dies hängt nicht nur mit dem außerordentlichen volkswirtschaftlichen Interesse an einer gezielten Umwandlung von Methan in „wertvollere“ Produkte wie Methanol zusammen; auch aus wissenschaftlicher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

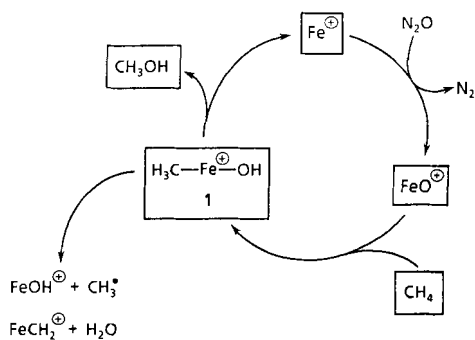
[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Volkswagen-Stiftung und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

die aus thermodynamischen Gründen zwangsläufig mit der Erzeugung von CH_3OH gekoppelt sein muß, ebenfalls durch einen Isotopeneffekt begünstigt wird.

	rel. Anteil [%]	
$\text{FeO}^\oplus + \text{CH}_2\text{D}_2$	9	$\text{FeOD}^\oplus + \text{CH}_2\text{D}^\cdot$
	41	$\text{FeOH}^\oplus + \text{CHD}_2^\cdot$
	50	$\text{Fe}^\oplus + \text{CH}_2\text{D}_2\text{O}$
$\text{FeO}^\oplus + \text{CD}_4$	35	$\text{FeOD}^\oplus + \text{CD}_3^\cdot$
	65	$\text{Fe}^\oplus + \text{CD}_3\text{OD}$

Die beobachteten Isotopeneffekte lassen sich zwanglos 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^[23] Fe^\oplus in „äquimolaren“ Mengen umgesetzt wird, sollte erwähnt werden, daß die Chancen einer *katalytischen* Aktivierung von CH_4 mit FeO^\oplus nicht gering sind, da das im Zuge der



Schema 1.

reduktiven Eliminierung von CH_3OH regenerierte Fe^\oplus durch z. B. N_2O leicht dem Cyclus wieder zugeführt werden kann (Schema 1)^[24].

Eingegangen am 18. Juli 1990 [Z 4073]

CAS-Registry-Nummern:

D, 7782-39-0; FeO^\oplus , 12434-84-3; 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] Hiervon 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 MCH_2^\oplus dehydrieren. Für $\text{Ta}^\oplus, \text{W}^\oplus$ und Pt^\oplus wurde ferner gefunden, daß sie Methan zu „polymerisierendem“ 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 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 ΔH_f° -Werte [kcal mol^{-1}] abgeschätzt: Fe^\oplus 282; FeO^\oplus 259; FeOH^\oplus 206; FeCH_2^\oplus 278; CH_3^\oplus 34; CH_3OH – 47; H_2O – 57.
- [14] Folgende Bedingungen werden angewendet: In der externen Ionenquelle eines Spectrospin-CMS-47X-FTICR-Gerätes [15] werden Fe^\oplus -Ionen aus einem Stahltarget mittels eines Nd-YAG-Lasers (Spectron Systems; $\lambda = 1064 \text{ nm}$) 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 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 eingepulstem N_2O ($p: 10^{-5} \text{ mbar}$) zu FeO^\oplus umgesetzt [17]. Diese Reaktion ist stark exotherm [18]; die Überschußenergie wird durch Stöße mit Argon ($p: 0.2 - 2 \times 10^{-7} \text{ mbar}$) abgeführt. FeO^\oplus wird „re-isoliert“ und mit CH_4 ($p: 0.5 - 2 \times 10^{-8} \text{ mbar}$) 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 H_2O -Abspaltung ist vermutlich kinetisch gehemmt.
- [20] Für 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 FeCHD^\oplus bzw. 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 Fe^\oplus -vermittelte katalytische Oxidation von C_2H_6 mit N_2O siehe [21].

Darstellung und direkte NMR-spektroskopische Beobachtung von $[(\eta^4\text{-aren})\text{Cr}(\text{CO})_3]\text{-Dianionen}^{2-}$

Von Hans G. Wey und Holger Butenschön*

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

* 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.