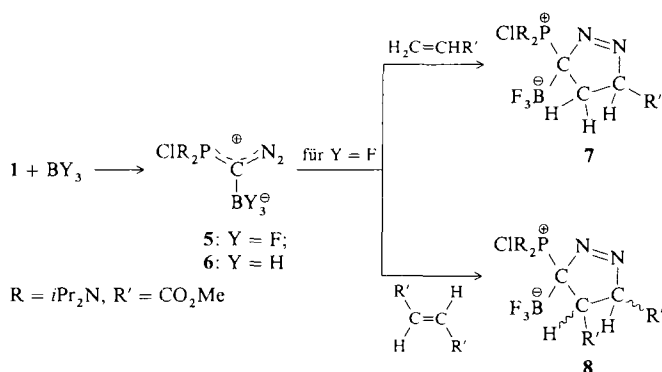


kürzer bzw. länger als die für Diazoniumsalze beobachteten Abstände (C-N 1.38–1.43, N-N 1.09–1.11 Å)<sup>[1b]</sup>.

Anhand der verfügbaren Strukturdaten<sup>[9]</sup> kann man von einer P-C<sub>Ylid</sub>-Bindungslänge zwischen 1.63 und 1.64 Å ausgehen. Dies ist sehr viel kürzer als die in **6** vorliegende P-C-Bindung mit 1.763 Å. Diese Befunde machen deutlich, daß im Grundzustand die Phosphoniumform klar dominiert, auch wenn die Diazoniumform nicht gänzlich unberücksichtigt bleiben kann. Diese Annahme wird durch die IR-Absorptionsbande der CN<sub>2</sub>-Streckschwingung bei relativ niedriger Wellenzahl (2090 cm<sup>-1</sup>) bestätigt.

Die Bildung von stabilen Verbindungen des Typs **C** veranlaßt uns auch zur Darstellung von Derivaten vom Typ **D**. Tatsächlich führt die Reaktion von **1** mit Diethylether-Triäthylboran in 83% Ausbeute zum gewünschten Produkt **5**, das als hydrolyseempfindliches rotoranges Öl anfällt. Das Vorliegen der Diazogruppe folgt eindeutig aus einer IR-Absorptionsbande bei 2080 cm<sup>-1</sup>, das P-C-B-Grundgerüst geht durch ein 1:1:1:1-Quartett im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum bei δ = 63.4 (<sup>2</sup>J<sub>P11B</sub> = 9 Hz) hervor und die typischen <sup>11</sup>B- (δ = +0.9, q, <sup>1</sup>J<sub>P11B</sub> = 32 Hz) und <sup>19</sup>F-NMR-Signale einer BF<sub>3</sub>-Einheit (δ = +38, q) können ebenfalls beobachtet werden. Addition von Tetrahydrofuran-Boran an **1** führt zum analogen Addukt **6**, einem gelben Öl, in 87% Ausbeute (Tabelle 1). Die Verbindungen **5** und **6** sind die ersten α-Diazo-



alkylborate; bisher konnte nur ein α-Diazoalkylboran isoliert werden<sup>[10, 11]</sup>. **5** reagiert mit Methylacrylat in einer regio- und stereospezifischen [2 + 3]-Cycloaddition unter Bildung von **7** (Fp = 155°, 70% Ausbeute) in Form nur eines Diastereomers (laut NMR-Daten)<sup>[8]</sup>. Mit Dimethylfumarat bleibt die *trans*-Geometrie erhalten, aber es werden zwei Diastereomere **8** im Verhältnis 70:30 (Tabelle 1) gebildet.

### Experimentelles

Die Diazomethylenphosphoran-Addukte **2–6** werden durch Addition der Lewis-Säure oder des Alkylierungsmittels zu einer toluolischen Lösung von **1** bei Raumtemperatur (HgCl<sub>2</sub>, Ph<sub>3</sub>CPf<sub>6</sub>, BF<sub>3</sub> · OEt<sub>2</sub>, BH<sub>3</sub> · THF) oder bei 0°C (MeOSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>) erhalten. Die Reaktionsmischungen werden 1 h gerührt, das Solvens im Vakuum entfernt und der Rückstand mehrfach mit Pentan gewaschen. Addukt **2** wird aus Acetonitril, **3** aus 1,2-Dichlorethan/Ether, **4** aus Toluol kristallisiert, während **5** und **6** als Öle anfallen. Die Cycloaddukte **7** und **8** werden aus **5** durch Addition von äquimolaren Mengen des entsprechenden Alkens in toluolischer Lösung bei –80°C erhalten. Nach 1 h Rühren wird das Solvens entfernt. **7** wird aus 1,2-Dichlorethan/Ether umkristallisiert, während **8** aufgrund seiner Instabilität spektroskopisch in Lösung charakterisiert wird.

Eingegangen am 2. April 1991 [Z 4548]

[1] a) G. Maas, *Top. Curr. Chem.* **137** (1987) 75; b) J. B. Moffat in S. Patai (Hrsg.): *The Chemistry of the Diazonium and the Diazo groups*, Wiley, London, 1977; c) M. Regitz, G. Maas: *Diazo Compounds, Properties and Synthesis*, Academic Press, London 1986.

[2] J. M. Sotiropoulos, A. Baceiredo, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 4711.

- [3] Einige wenige Beispiele für Phosphoniodiazomethane, die über einen Diazogruppen-Transfer auf Phosphoniumsalze erhalten wurden, sind bekannt: M. Regitz, A. El-R. M. Tawfik, H. Heydt, *Liebigs Ann. Chem.* **1981**, 1865.
- [4] Reaktionen von Lewis-Säuren mit anderen Phosphacumulenyleniden: a) H. J. Bestmann, *Angew. Chem.* **89** (1977) 361; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **16** (1977) 349; b) C. N. Matthews, G. H. Birum, *Acc. Chem. Res.* **2** (1969) 373.
- [5] D. S. Crumrine, T. J. Haberkamp, D. J. Suther, *J. Org. Chem.* **40** (1975) 2274.
- [6] Das <sup>199</sup>Hg-NMR-Spektrum wurde in CD<sub>3</sub>CN bei 297 K an einem Bruker-AM300-Spektrometer aufgenommen. Die δ-Werte sind bezogen auf 0.1 M Hg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> in 0.1 M HClO<sub>4</sub> (Ξ(<sup>199</sup>Hg) = 17 870 535 Hz).
- [7] a) H. Schmidbaur, *Acc. Chem. Res.* **8** (1975) 62; b) *Angew. Chem.* **95** (1983) 980; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 907.
- [8] Raumgruppe P2<sub>1</sub>/c, a = 12.308(2), b = 17.478(3), c = 16.541(3) Å, β = 106.74(1)°, V = 3407.5 Å<sup>3</sup>, Z = 4; 4969 gemessene, 3271 unabhängige, beobachtete Reflexe (I > 3σ(I)), 406 verfeinerte Parameter, R = 0.041 (R<sub>w</sub> = 0.040). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55592, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [9] Normalerweise sind die P=C-Bindungslängen in Carbodiphosphoranen ungefähr 3 pm kürzer als in den entsprechenden Yliden: Me<sub>3</sub>P=CH<sub>2</sub>/Me<sub>3</sub>P=C=PMe<sub>2</sub>: E. A. V. Ebsworth, D. W. H. Rankin, T. E. Fraser, *Chem. Ber.* **110** (1977) 3494/E. A. V. Ebsworth, T. E. Fraser, D. W. H. Rankin, O. Gasser, H. Schmidbaur, *ibid.* **110** (1977) 3508; Ph<sub>3</sub>P=CH<sub>2</sub>/Ph<sub>3</sub>P=C=PPh<sub>3</sub>: J. C. J. Bart, *J. Chem. Soc. B* **1969**, 350/A. T. Vincent, P. J. Wheatley, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1972**, 617; In (Me<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>PF=C=PF(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>: d(P=C) = 1.60 Å, E. Fluck, B. Neumüller, R. Braun, G. Heckmann, A. Simon, H. Z. Borrmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **567** (1988) 23.
- [10] M. P. Arthur, A. Baceiredo, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.
- [11] Zwei weitere Diazoalkylborane, die in Lösung IR-spektroskopisch charakterisiert wurden, sind beschrieben in: a) A. Tapper, T. Schmitz, P. Paetzold, *Chem. Ber.* **122** (1989) 595; b) U. Schöllkopf, B. Banhidai, H. Fraschnelli, R. Meyer, H. Beckhaus, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1974**, 1767.

### Struktur einer Organometall-Intercalationsverbindung: Einkristall-Röntgenstrukturanalyse und Pulver-Neutronenbeugungsuntersuchungen von [SnS<sub>2</sub>{Co(η-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>}<sub>0.31</sub>] bzw. [SnS<sub>2</sub>{Co(η-C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>)<sub>2</sub>}<sub>0.31</sub>]<sup>\*\*</sup>

Von Dermot O'Hare\*, John S. O. Evans, Philip J. Wiseman und C. Keith Prout

Die Intercalation einer Organometallverbindung in ein Wirtgitter mit Schichtstruktur wurde erstmals von Dines<sup>[1]</sup> im Jahre 1975 beschrieben. Seitdem besteht beträchtliches Interesse, Organometallverbindungen, z. B. [Co(η-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>], [Cr(η-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>] und [Zr(η-C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)(η-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)], in Schichtverbindungen wie MS<sub>2</sub> (M = Nb, Ta, Ti, Mo), MPS<sub>3</sub> (M = Cd, Mn, Fe, Ni) und FeOC<sup>[2]</sup> einzulagern. Die Intercalation elektronenreicher Gastmoleküle steigert die Leitfähigkeit der Wirtverbindung wesentlich, was auf einen Elektronentransfer vom Gastmolekül zum Wirtgitter zurückzuführen ist. Beispielsweise wird bei TaS<sub>2</sub> die Sprungtemperatur T<sub>c</sub> für den Übergang in den supraleitenden Zustand durch die Intercalation von [Cr(η-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>] und [Co(η-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>] beträchtlich erhöht<sup>[3]</sup>. Wir berichteten kürzlich, daß der Halbleiter SnSe<sub>2</sub>, der eine relativ große Bandlücke hat, durch Intercala-

[\*] Dr. D. O'Hare, J. S. O. Evans, Dr. P. J. Wiseman  
Inorganic Chemistry Laboratory  
South Parks Road, GB-Oxford, OX1 3QR (Großbritannien)  
Dr. C. K. Prout  
Chemical Crystallography Laboratory  
9 Parks Road, GB-Oxford, OX1 3PD (Großbritannien)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Science and Engineering Research Council gefördert. Wir danken Dr. J. Meyers (Rutherford Appleton Laboratory) für Hilfe bei der Neutronenbeugungsstudie.

tion von  $[\text{Co}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$  zu einem Typ-II-Supraleiter ( $T_c = 6.1 \text{ K}$ ) wird<sup>[4]</sup>.

Die physikalischen Eigenschaften von Metallocen-Intercalationsverbindungen wurden intensiv untersucht. Strukturbestimmungen konnten dagegen nur vereinzelt durchgeführt werden. Gründe hierfür sind die für diese Verbindungskategorie charakteristischen Fehlordnungerscheinungen, Probleme, die von den Orientierungseffekten der Schichtverbindungen herrühren, und die Schwierigkeit, für Röntgenstrukturanalysen geeignete Einkristalle zu erhalten. Auch blieben grundlegende Fragen, z. B. die nach der Orientierung der Gastmoleküle im Wirtgitter, unbeantwortet, denn wegen der nahezu kugelförmigen van-der-Waals-Gestalt der unsubstituierten Metallocene läßt sich aus der Gitteraufweitung allein nur wenig ableiten (Abb. 1).

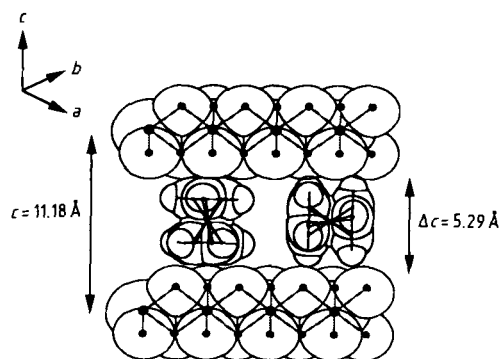


Abb. 1. Die intercalierten Metallocenmoleküle können zu den Schichten des Wirtgitters mit ihrer Hauptachse sowohl parallel als auch senkrecht ausgerichtet sein.

Neuere Ergebnisse von Festkörper- $^2\text{H}$ -NMR-Untersuchungen an mikrokristallinen  $^2\text{H}$ - $[\text{TaS}_2\{\text{Co}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2\}_{0.33}]$ -Proben deuten darauf hin, daß die Gastmoleküle zwischen mehreren extremen Orientierungen hin und her wechseln können<sup>[5]</sup>. Uns gelang nun die erste Strukturbestimmung für eine Organometall-Intercalationsverbindung  $[\text{SnS}_2\{\text{Co}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2\}_{0.31}]$ , mit Einkristall-Filmtechniken und Neutronenbeugungsexperimenten an Pulvern und ausgerichteten Einkristallen.

Einkristalle aus  $^2\text{H}$ - $\text{SnS}_2$ , das mit 1% Phosphor dotiert war, wurden über eine Transportreaktion mit Brom als Transportmedium ( $5 \text{ mg cm}^{-3}$ ) erhalten<sup>[6]</sup>. Relativ große  $\text{SnS}_2$ -Einkristalle (typischerweise  $2 \text{ mm} \times 2 \text{ mm} \times 0.1 \text{ mm}$ ) konnten mit  $[\text{Co}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$  intercaliert werden (4–5 d,  $60^\circ\text{C}$ , konzentrierte Lösung von  $[\text{Co}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$  in Dimethoxyethan). Die elementaranalytisch bestimmte Zusammensetzung des Produkts war  $[\text{SnS}_2\{\text{Co}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2\}_{0.31}]$ <sup>[1]</sup>.

Röntgenaufnahmen von Einkristallen deuteten darauf hin, daß die Qualität der Beugungsmuster für konventionelle automatische Vierkreisdiffraktometer zu schlecht sein würde. Daher wurden die Beugungsmuster mit der Weissenberg-Methode ermittelt. Die Justierung des Einkristalles entlang der  $a$ -Achse ergab die  $hkl$ -Reflexe für  $h = 0, 1$  und  $2$ . Um einen brauchbaren Intensitätsbereich für die Auswertung der Intensitäten zu erhalten, wurden insgesamt 21 Aufnahmen mit unterschiedlich langer Belichtungszeit gemacht. Die relativen Intensitäten der Beugungsreflexe wurden mit der Intensity-Strip-Methode bestimmt<sup>[7]</sup>. Insgesamt konnten 177 Reflexe indiziert und ihre relative Intensität bestimmt werden. Aus den Aufnahmen ist deutlich zu erkennen, daß diese Materialien bei der Intercalation einen bemerkenswert hohen Grad an Ordnung beibehalten. Die Beugungs-„Punkte“ bleiben bezüglich  $\theta$  scharf, bezüglich  $\omega$  erstrecken sie sich

jedoch über einen Bereich von bis zu  $30^\circ$ . Daraus läßt sich schließen, daß die Struktur des Wirtgitters bei der Intercalation im wesentlichen erhalten bleibt. Die Schärfe bezüglich  $\theta$  weist darauf hin, daß die ABABAB-Sequenz (A und B repräsentieren die einzelnen  $\text{SnS}_2$ -Schichten) durch die Intercalation nicht zerstört wird. Bei einer zufälligen Stapelung der Schichten sollten die Beugungsreflexe sowohl in  $\theta$ - als auch in  $\omega$ -Richtung diffus sein. Die Unschärfe der Punkte in  $\omega$ -Richtung lassen eine Rotationsunordnung der Schichten entlang der  $c$ -Achse vermuten. Die Schärfe der Linien in der  $\theta$ -Richtung deutet darauf hin, daß die Unschärfe vermutlich eher auf Mosaikstreuung in der Ebene als auf die Rotation einzelner Schichten zurückzuführen ist. Wir nehmen daher an, daß der Kristall aus relativ gut geordneten Schichten mit einer Dicke von ca.  $200 \text{ Å}$  aufgebaut ist, die zu periodischen Stapelfehlern entlang der  $c$ -Achse neigen. Das makroskopisch „verschmierte“ Beugungsmuster ist dann also die Summe vieler scharfer Beugungsmuster, die aber wegen der Mosaikbildung jeweils etwas andere  $\omega$ -Translationen besitzen.

Sowohl die beobachteten systematischen Auslöschungen ( $00l, l = 2n + 1$ ) auf dem Film als auch die gemessene interlamellare Aufweitung von  $5.89$  auf  $11.18 \text{ Å}$  ( $\Delta c = 5.29 \text{ Å}$ ) deuten auf eine Verdopplung der Gitterkonstanten entlang der  $c$ -Achse hin. Aus den Weissenberg-Aufnahmen und aus den Schwenkaufnahmen ergeben sich Zellparameter von  $3.62 \times 3.62 \times 22.36 \text{ Å}$ . Die Genauigkeit der Intensitätsbestimmungen nahm wegen Reflexüberlappungen und Absorptionserscheinungen in der Reihenfolge  $00l > 0kl > hkl$  ab. Daher wurde die Auswertung der Röntgenbeugungsdaten in drei Schritten durchgeführt. Im ersten wurde mit den Intensitäten der zehn beobachteten  $00l$ -Reflexe aus der Weissenberg-Aufnahme der nullten Schicht eine eindimensionale Fourier-Synthese durchgeführt, wobei von angenäherten Lagen für Zinn und Schwefel ausgegangen wird. Die  $z$ -Koordinaten für Schwefel wurden mit dem Kleinste-Quadrate-Verfahren verfeinert.

Mit allen Intensitätsinformationen der nullten Schicht konnte dann die Berechnung von zweidimensionalen Patterson- und Fourier-Synthesen durchgeführt werden. Daraus ließen sich die Lagen für Zinn, Schwefel und Cobalt eindeutig festlegen. Entlang der  $c$ -Achse beobachteten wir eine Verdopplung, die aus der relativen Verschiebung benachbarter  $\text{SnS}_2$ -Schichten entlang der kristallographischen  $b$ -Achse resultiert. Die Informationen über die Intensitäten aus allen drei Weissenberg-Aufnahmen ergaben, daß aufeinanderfolgende  $\text{SnS}_2$ -Schichten, relativ zum reinen  $\text{SnS}_2$ , sowohl in  $a$ - als auch in  $b$ -Richtung verschoben sind. Damit geht notwendigerweise der Verlust der dreizähligen Symmetrieachse des Wirtgitters einher. Dies konnte mit Laue- und Präzessionsaufnahmen nachgewiesen werden.

Die schweren Atome waren somit hinreichend genau lokalisiert. Anschließend versuchten wir, die relative Orientierung der Gastmoleküle zwischen den Schichten zu bestimmen. Anhand der „eindimensionalen“ Daten verglichen wir sowohl für die bezüglich der  $\text{SnS}_2$ -Schichten parallele Anordnung der Cyclopentadienyl-Ringe als auch für ihre senkrechte Anordnung (siehe Abb. 1) die beobachteten und die berechneten Elektronendichten. Die Röntgenstreuung eines sich schnell um die Metallocen- $\text{C}_5$ -Achse drehenden Cyclopentadienyl-Ringes wurde über eine passende Bessel-Funktion beschrieben. Die  $R$ -Werte für die beiden Grenzorientierungen betrugen  $R_{\text{(parallel)}} = 0.137$  und  $R_{\text{(senkrecht)}} = 0.347$ . Die parallele Ausrichtung liefert also einen wesentlich besseren Wert als die senkrechte Ausrichtung. Die Verfeinerung mit einem Modell, das es erlaubte, die Besetzungen der beiden extremen Orientierungen zu variieren, konvergierte bei einer parallelen Besetzung von  $0.33(5)$  und einer senkrechten Besetzung von  $-0.024(47)$  Cobaltocen-Molekülen pro Halbzelle. Dieses Ergebnis stimmt gut mit der beobachteten

Anzahl von 0.31 eingelagerten Molekülen pro  $\text{SnS}_2$  überein.

Auch die Ergebnisse von Flugzeit-Neutronenbeugungsexperimenten (am Rutherford Appleton Laboratory) an einer ausgerichteten Probe mit  $[\text{SnS}_2\{\text{Co}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2\}_{0.31}]$ -Einkristallen bestätigten die parallele Ausrichtung der  $[\text{Co}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$ -Gastmoleküle. Mit den Daten aus den Neutronenbeugungsexperimenten ergab sich für die parallele Ausrichtung ein  $R$ -Wert von  $R_{\text{parallel}} = 0.106$ . Werden wiederum beide Grenzausrichtungen erlaubt, so liefert die Verfeinerung pro Halbzelle 0.302(5) parallel ausgerichtete Moleküle und 0.008(5) senkrecht ausgerichtete. Verfeinerungen für eine ausschließliche senkrechte Ausrichtung lieferten keine gute Übereinstimmung mit den beobachteten Daten.

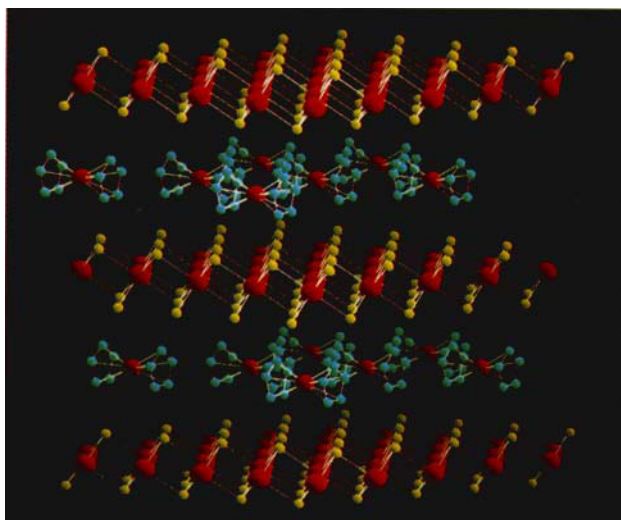


Abb. 2. Die dreidimensionale Struktur von  $[\text{SnS}_2\{\text{Co}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2\}_{0.31}]$ .

Abbildung 2 zeigt die Struktur, die sich aus den Röntgen- und Neutronenbeugungsdaten ergibt. Beide Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt, weshalb die Kohlenstoffatome der Cyclopentadienyl-Ringe große Temperaturfaktoren aufweisen. Diese tragen zu der relativ großen Fehlordnung der Cyclopentadienyl-Ringe in der  $ab$ -Ebene bei. Unsere Daten lassen jedoch eindeutig auf eine parallele Ausrichtung der Metallocen-Gastmoleküle schließen. Weiterhin haben wir Hinweise darauf, daß die Gastmoleküle in der  $ab$ -Ebene geordnet vorliegen, was durch den Abstand zwischen den  $\text{SnS}_2$ -Schichten bestätigt wird.

Eingegangen am 13. März 1991 [Z 4495]

CAS-Registry-Nummern:

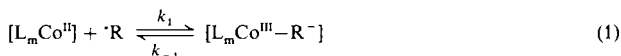
$[\text{SnS}_2\{\text{Co}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2\}_{0.31}]$ , 116204-11-6;  $[\text{Co}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$ , 1277-43-6;  $\text{SnS}_2$ , 1315-01-1.

- [1] M. B. Dines, *Science* **188** (1975) 1210.
- [2] R. P. Clement, W. B. Davies, K. A. Ford, M. L. H. Green, A. J. Jacobson, *Inorg. Chem.* **17** (1978) 2754.
- [3] F. R. Gamble, A. H. Thompson, *Solid State Commun.* **27** (1978) 379.
- [4] C. A. Formstone, E. F. Fitzgerald, D. O'Hare, P. A. Cox, M. Kurmoo, J. W. Hodby, D. Lillicrap, M. Goss-Custard, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 501.
- [5] S. J. Heyes, N. J. Clayden, C. M. Dobson, M. L. H. Green, P. J. Wiseman, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1560.
- [6] F. A. S. Al-Alamy, A. A. Balchin, *J. Cryst. Growth* **38** (1977) 221–232.
- [7] N. F. M. Henry, H. Lipson, W. A. Wooster: *The Interpretation of X-ray Diffraction Photographs*, 2. Aufl., Macmillan, London 1960.
- [8] E. K. Davies, *CHEM-X Users Manual*, Chemical Crystallography Laboratory, Oxford 1975.

## Druckunterstützte Knüpfung einer Co-C- $\sigma$ -Bindung; eine Pulsradiolyse-Untersuchung unter hohem Druck \*\*

Von Rudi van Eldik\*, Haim Cohen und Dan Meyerstein\*

Untersuchungen der Bildungskinetik kurzlebiger Komplexe mit Metall-Kohlenstoff- $\sigma$ -Bindungen über die Reaktion aliphatischer Radikale mit Übergangsmetallkomplexen und der Homolyse der Metall-Kohlenstoff- $\sigma$ -Bindung sind aufgrund der Rolle dieser Prozesse in einer Vielzahl von katalytischen und biologischen Vorgängen von Interesse<sup>[1, 2]</sup>. Von besonderer Bedeutung ist die Untersuchung der Reaktionsmechanismen der Bildung und Zersetzung von Komplexen mit Cobalt-Kohlenstoff-Bindungen im Zusammenhang mit der biologischen Rolle der von Vitamin  $\text{B}_{12}$  katalysierten Reaktionen<sup>[1a–c, e, 3]</sup>. Es überrascht daher nicht, daß die Kinetik der Reaktion einer Vielzahl von freien Radikalen mit einigen Cobaltkomplexen [ $k_1$  in Gl. (1)] untersucht wurde<sup>[4–6]</sup>. Es ist aber nicht geklärt, ob bei diesen Reaktionen ein Austauschmechanismus oder ein dissoziativer Mechanismus vorliegt<sup>[7]</sup>. Die Kinetik der Homolyse von Cobalt-Kohlenstoff- $\sigma$ -Bindungen [ $k_{-1}$  in Gl. (1)] wurde ebenfalls studiert<sup>[1e, 2, 3a, 6, 8, 9]</sup> um unter anderem die Dissoziationsenergie der Cobalt-Kohlenstoff-Bindung zu bestimmen. Es



wurde vorgeschlagen, daß diese Energie  $\Delta H^* (k_{-1})$  entspricht, da die Bindungsbildung der Reaktion (1) nahezu diffusionskontrolliert verläuft, d. h. nur eine geringe Aktivierungsbarriere aufweist<sup>[1e, 2, 3a, 9]</sup>. Allerdings hängt eine derartige Zuordnung von der genauen Art und Weise der Bindungsspaltung ab.

Die Anwendung hochdruckkinetischer Methoden zur Untersuchung anorganischer, metallorganischer und bioanorganischer Reaktionen hat in den letzten Jahren wesentlich dazu beigetragen, die zugrundeliegenden Mechanismen aufzuklären<sup>[10]</sup>. Mit Hilfe von Pulsradiolyseverfahren ist weiterhin möglich, die Bildung der Metall-Kohlenstoff-Bindung direkt zu untersuchen<sup>[4–6]</sup>. Wir haben beide Methoden kombiniert und Pulsradiolysemessungen unter hohem Druck (bis zu 150 MPa) durchgeführt<sup>[11]</sup>, um die Wechselwirkung von Methylradikalen mit  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{nta})(\text{H}_2\text{O})_2]^-$  (nta = Nitrioltriacetat) zu untersuchen, wobei  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{nta})(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3)]^-$  entsteht. Dabei erhielten wir Einblicke in den

[\*] Prof. Dr. R. van Eldik  
Institut für Anorganische Chemie  
Universität Witten/Herdecke  
Stockumer Straße 10, W-5810 Witten

Prof. Dr. D. Meyerstein  
R. Bloch Coal Research Center and Chemistry Department  
Ben Gurion University of the Negev  
Beer-Sheva (Israel)

Prof. Dr. H. Cohen  
Nuclear Research Center Negev  
und  
R. Bloch Coal Research Center and Chemistry Department  
Ben Gurion University of the Negev  
Beer-Sheva (Israel)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutsch-Israelischen Stiftung für wissenschaftliche Forschung und Entwicklung, der Israeli Academy of Sciences, dem Planning and Granting Committee of the Council for Higher Education, der Israel Atomic Energy Commission, der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Volkswagen-Stiftung gefördert. Wir danken D. Carmi, Y. Nahon und Y. Nehemia für technische Unterstützung.