

Abb. 3. a) Signal der isolierten Fe_4^+ -Cluster-Ionen (II. Generation; die Signalintensitäten wurden um den Faktor 2.5 erhöht). b) FT-Massenspektrum der Addukt-Ionen $[\text{Fe}_4(\text{C}_2\text{H}_2)_m]^+$ ($m = 1-3$) nach der Reaktion von Fe_4^+ mit C_2H_4 wie in Abbildung 2b (II. Generation; die Signalintensitäten wurden um den Faktor 2.0 erhöht). c) Signal der isolierten Addukt-Cluster-Ionen $[\text{Fe}_4(\text{C}_2\text{H}_2)_3]^+$ (II. Generation). d) FT-Massenspektrum der Mutter- und Fragment-Ionen nach CID von $[\text{Fe}_4(\text{C}_2\text{H}_2)_3]^+$, II. Generation mit Xenon als Stoßgas ($p \approx 10^{-7}$ mbar; $E_{\text{cm}} \approx 11$ eV).

Experiment selbst zum Schluß noch das drei- bis vierfache des Rauschens.)

Die ursprünglich erzeugten Fe_4^+ -Ionen haben also insgesamt zweimal denselben Reaktionszyklus durchlaufen. Damit wurde demonstriert, daß ein nackter Metallcluster in der Gasphase die Funktion eines katalytischen Zentrums übernehmen und mehrmals nacheinander aus kleineren Einheiten ein größeres Molekül aufbauen kann.

Eingegangen am 11. Dezember 1991 [Z 5067]

CAS-Registry-Nummern:

Fe_4^+ , 73145-65-0; Fe^0 , 7439-89-6; C_2H_4 , 74-85-1; C_2H_2 , 74-86-2; C_6H_6 , 71-43-2.

- [1] *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1990**, *86*, 2343–2551 (Berichtsheft 25. Faraday-Symposium: „Large Gas Phase Clusters“), daraus besonders: A. Kaldor, D. M. Cox, Seiten 2459–2463.
- [2] *Z. Phys. D* **1991**, *19*, 20 (Berichtsheft ISSPIC-5).
- [3] A. Kaldor, D. M. Cox, M. R. Zakin, *Adv. Chem. Phys.* **1988**, *70*, 220.
- [4] Das verwendete FT-ICR-Massenspektrometer ist selbstgebaut mit einer kubischen ICR-Zelle der Kantenlänge 80 mm im homogenen Feld eines Oxford-Instruments-7.05 T-supraleitenden Magneten und einem Spectrospin-Datensystem, das über einen Aspect-3000-Rechner die Zelle mit Pulsen versorgt, das transiente Signal erfäßt und Fourier-transformiert [5]. Die Metallcluster-Ionen werden durch Beschuß der entsprechenden Metallfolie in einer externen Kammer mit 20 keV Xe^+ -Ionen aus einer Duoplasmatron-Ionenkanone erzeugt [6] und durch eine Ionenoptik in die differentiell gepumpte ICR-Zelle injiziert. Ein Gitter vor der Zelle bremst die externen Ionen elektrostatisch ab und steuert ihren dortigen Einlauf. Über ein selbstgebautes piezoelektrisches Ventil in 8 cm Abstand wird Neon bis zu ca. 10^{-4} mbar zugepumpt, das durch Stöße die gespeicherten Ionen einfängt und auf annähernd Raumtemperatur kühl [7]. Um mit den so thermalisierten Ionen chemische Reaktionen zu initiieren, können Gase über kontinuierlich einstellbare Dosierventile oder über ein zweites gepumptes Ventil eingelassen werden. Während in früheren Experimenten meist die erstere Möglichkeit angewandt worden ist [8, 10], wurde das Ethen im vorliegenden Fall gepumpt zugegeben.
- [5] Genauere Einzelheiten in a) M. P. Irion, A. Selinger, *Z. Phys. Chem.* **1989**, *161*, 233; b) M. P. Irion, A. Selinger, R. Wendel, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1990**, *96*, 27; c) A. Selinger, P. Schnabel, W. Wiese, M. P. Irion, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 1278.
- [6] Siehe beispielsweise a) F. M. Devienne, J.-C. Roustan, *Org. Mass Spectrom.* **1982**, *17*, 173; b) I. Katakuse, T. Ichihara, Y. Fujita, T. Matsuo, T. Sakurai, H. Matsuda, *Int. J. Mass. Spectrom. Ion Processes* **1985**, *67*, 229.
- [7] P. Schnabel, M. P. Irion, K. G. Weil, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 197.
- [8] a) M. P. Irion, A. Selinger, P. Schnabel, *Z. Phys. D* **1991**, *19*, 393; b) M. P. Irion, P. Schnabel, A. Selinger, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 1291; c) M. P. Irion, P. Schnabel, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 10596.
- [9] G. Ertl in *Catalysis Science and Technology, Band 4* (Hrsg.: J. R. Anderson, M. Boudart), Springer, Berlin, **1983**, S. 257–282.

[10] a) P. Schnabel, M. P. Irion, K. G. Weil, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 9688; b) *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *190*, 255.

[11] Eine Ionensorte eines bestimmten Masse/Ladungsverhältnisses wird in der ICR-Zelle von Ionen anderer Massen isoliert, indem mit einem Hochfrequenz(HF)-„Ejektionspuls“ die Ionen unerwünschter Sorte gezielt angezeigt und damit aus der Zelle eliminiert werden. Eine besondere Variante dieser Technik ist „FERETS“ (R. A. Forbes, F. A. Lauken, J. Wronka, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1988**, *83*, 23).

[12] Die Schwerpunktsenergie (center-of-mass energy, E_{cm}) definiert die maximale Energie, die beim Stoß eines Moleküls M mit einem Ion I übertragen wird. Sie ergibt sich über die Massen m_i nach folgender Formel: $E_{\text{cm}} = E_{\text{lab}} \cdot m_i / (m_i + m_M)$.

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

[14] D. Schröder, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1466; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1431.

[15] D. Schröder, D. Süßle, J. Hrusak, D. K. Böhme, H. Schwarz, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1991**, *110*, 145.

[16] Ein komplexes Experiment mit mehreren massenspektrometrischen Schritten (MS^n) erfordert bei einem konventionellen Gerät n Sektoren in getrennten Raumabschnitten, bei einem Instrument mit Ionenspeicherung dagegen (FT-ICR, Quadrupol-Ionenfalle) nur eine Erweiterung des Meßprogramms auf dann verschiedene Zeitsegmente. Die Zahl n der möglichen Stufen hängt letztlich von der Zahl der anfangs gespeicherten Mutter-Ionen und der Gesamt-Effizienz des MS^n -Prozesses (Quotient aus der Zahl der Endprodukt-Ionen und der Zahl der Anfangs-Ionen) ab [17]. Bei FT-ICR begrenzt der endliche Abstand der ICR-Zellplatten den Cyclotronradius der Ionen und damit die maximale Stufenzahl. Angeblich soll die praktische Grenze bei $n = 5$ oder höchstens $n = 6$ liegen [18]. Doch bereits 1984 wurde MS^5 an organischen Ionen (FT-ICR bei 1.4 T Magnetfeldstärke) demonstriert [19]. Beim Einsatz hoher Magnetfelder sollten eher die Ideen als die realisierbare Stufenzahl für das MS^n -Experiment knapp werden; beispielsweise sollte eine Magnetfeldstärke von 7 T noch MS^{20} ermöglichen [20].

[17] S. A. McLuckey, G. L. Glish, G. J. van Berkel, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1991**, *106*, 213.

[18] D. Schröder, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 925; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 910.

[19] J. C. Kleingeld, Dissertation, Amsterdam, **1984**.

[20] B. S. Freiser in *Techniques for the Study of Ion-Molecule Reactions* (Hrsg.: J. M. Farrar, W. H. Saunders, Jr.), Wiley, New York, **1988**, S. 76–78.

Sauerstoffaktivierung an Nickel(II)-tetrahydrosalen-Komplexen unter Bildung von Nickel(II)-dihydrosalen-Komplexen**

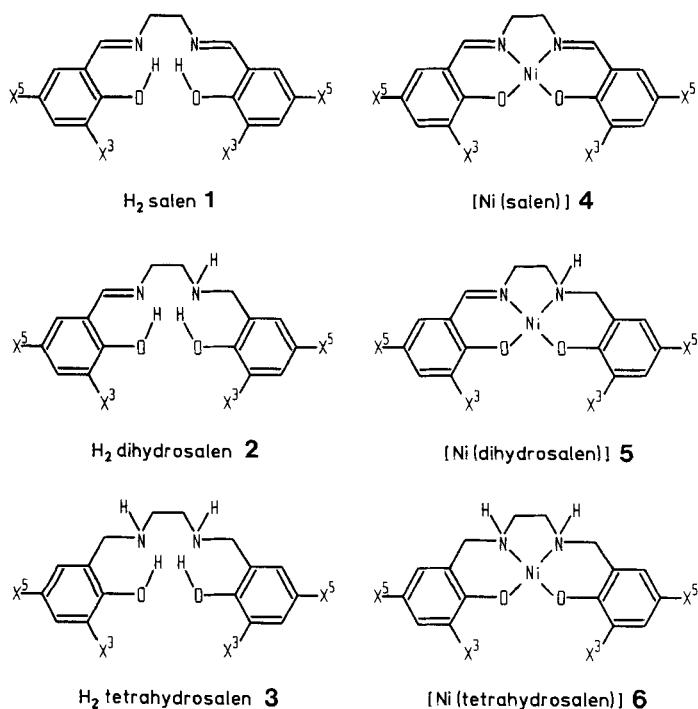
Von Arnd Böttcher, Horst Elias*, Lutz Müller und Helmut Paulus

Die Aktivierung von Sauerstoff in der Koordinationsphäre von Übergangsmetallzentren – für Chemie und Biologie gleichermaßen von Bedeutung – ist seit langer Zeit für Fe-, Co- und Cu-haltige aktive Zentren natürlicher Systeme oder analoge Modellkomplexe bekannt^[1]. In den letzten Jahren wurden auch Ni^{II}-Komplexe mit makrocyclischen N₅-Liganden beschrieben^[2], die zur O₂-Addition und -Aktivierung befähigt sind. Wir berichten erstmals über Ni^{II}-Komplexe mit dem offenkettigen N₂O₂-Ligandsystem von Tetrahydrosalen **3** (*N,N'*-Bis(2-hydroxybenzyl)-1,2-diaminoethan), die bei entsprechendem Substitutionsmuster am Benzolring des Liganden ebenfalls O₂-aktiv sind. Darüber hinaus gelang die erste Röntgenstrukturanalyse eines solchen Komplexes, und wir konnten zeigen, daß in Lösung bei tiefer Temperatur O₂ an diesen addiert und bei Raumtemperatur nur eine der C-N-Bindungen des koordinierten Liganden Tetrahydrosalen oxidativ zu Dihydrosalen dehydrogiert wird.

[*] Prof. Dr. H. Elias, Dipl.-Ing. A. Böttcher, Dipl.-Ing. L. Müller
Anorganische Chemie III, Eduard-Zintl-Institut, Technische Hochschule
Hochschulstraße 10, W-6100 Darmstadt

Dr. H. Paulus
Strukturforschung, Fachbereich Materialwissenschaft
Technische Hochschule Darmstadt

[**] Diese Arbeit wurde vom Verband der Chemischen Industrie gefördert.
Arnd Böttcher dankt für die Förderung durch die Studienstiftung des Deutschen Volkes und den Verband der Chemischen Industrie.



Schema 1. Verbindungen 1–6: a, $X^3 = X^5 = \text{H}$; b, $X^3 = t\text{Bu}$, $X^5 = \text{H}$; c, $X^3 = t\text{Bu}$, $X^5 = \text{Me}$; d, $X^3 = t\text{Bu}$, $X^5 = \text{Cl}$.

Im Vergleich zu der umfangreichen Literatur^[3] über Ni^{II} -Salenkomplexe und auch deren Einsatz als Katalysatoren^[4] weiß man über die entsprechenden Tetrahydrosalenkomplexe wenig. $[\text{Ni}(\text{tetrahydrosalen})] 6\text{a}$ ^[5] ist schwach blau, wobei das Ni-Atom durch intermolekulare Ni-O-Wechselwirkungen vermutlich oktaedrisch koordiniert ist^[6] ($\mu_{\text{exp}} = 2.94 \mu_B$). Eine röntgenographisch ermittelte Struktur von **6a** ist jedoch nicht bekannt. Die Einführung von raumerfüllenden Substituenten ($X^3 = \text{tert-Butyl}$) verhindert bei **6b–d** die intermolekulare Assoziation. Die durch Hydrierung von **1b–d** erhaltenen Liganden **3b–d** bilden mit Ni^{2+} -Ionen kirschrote 1:1-Neutralkomplexe, die in Lösung bei $\lambda_{\text{max}} = 512\text{--}514 \text{ nm}$ absorbieren ($\epsilon_{\text{max}} = 970\text{--}1100 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) und praktisch diamagnetisch sind ($\mu_{\text{exp}} = 0.35 \mu_B$ für **6c** bei 23°C).

Die Röntgenstrukturanalyse von **6b** · Aceton^[7] bestätigt, daß das Ni-Atom quadratisch-planar koordiniert ist (Abb. 1). Die NiO_2N_2 -Ebene ist leicht tetraedrisch verzerrt (der Winkel zwischen den beiden Chelatsechsringen beträgt 13.5°), und die beiden Benzolringe sind etwas nach oben bzw. unten abgewinkelt. Die Ni-O-Abstände (186.6 und 185.0 pm) und Ni-N-Abstände (193.0 und 189.0 pm) diffe-

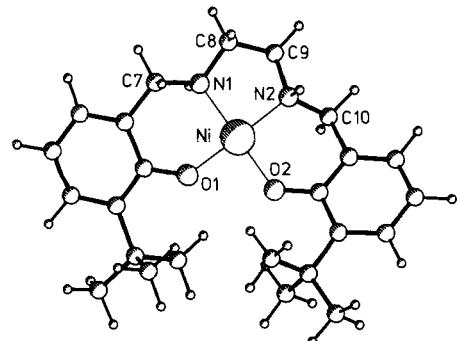


Abb. 1. Struktur von **6b** · Aceton im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [$^\circ$]: Ni-O1 186.6(3), Ni-O2 185.0(3), Ni-N1 193.0(4), Ni-N2 189.0(4), N1-C7 147.6(5), N1-C8 148.1(5), N2-C9 146.6(6), N2-C10 139.2(6), O1-Ni-O2 86.7(1), O1-Ni-N1 93.4(1), N1-Ni-N2 86.4(2), O2-Ni-N2 93.9(2).

riren ein wenig. Dies gilt auch für die C-N-Abstände N1-C7 (147.6 pm) und N2-C10 (139.2 pm), wobei jedoch der kürzere C-N-Abstand noch viel länger als die C=N-Bindungen in **4a** (129.3 und 130.1 pm^[8]) ist. Der Ni-Ni-Abstand zwischen den isolierten Komplexeinheiten beträgt 538 pm, und das Acetonmolekül ist nicht koordiniert.

Die kirschroten Lösungen von **6b–d** in Aceton werden an Luft langsam gelb-orange. Wie Abbildung 2 für **6c** zeigt, tritt ein isosbestischer Punkt auf. Die beobachteten Veränderungen bleiben aus, wenn die Lösungen N_2 -gesättigt sind. Die entsprechenden Komplexe $[\text{CuL}]$ und $[\text{FeLCl}]$ ($\text{H}_2\text{L} = 3\text{b–d}$) sind ebenso wie die freien Liganden **3b–d** nicht O_2 -aktiv.

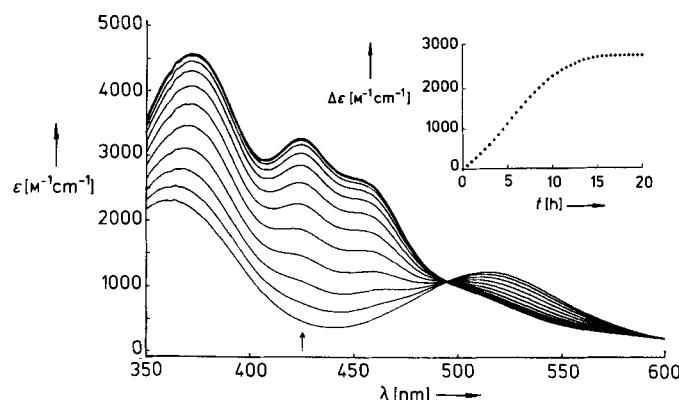


Abb. 2. Spektrale Änderungen bei der Reaktion von **6c** mit Luftsauerstoff in Aceton ($[\text{6c}] = 1.24 \times 10^{-4} \text{ M}$, $d = 1 \text{ cm}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $\Delta t = 90 \text{ min}$) und zeitliche Änderung der Extinktion bei 425 nm.

Bei der Reaktion mit Luft werden **6b–d** unter den gegebenen Bedingungen wider Erwarten nicht zu **4b–d**, sondern nur bis zur Stufe **5b–d** dehydriert. Dies lässt sich beispielsweise für **6c** durch Charakterisierung des Produkts **5c** (IR: $\tilde{\nu}(\text{N-H}) = 3180 \text{ cm}^{-1}$ neben $\tilde{\nu}(\text{C=N}) = 1620 \text{ cm}^{-1}$; MS(FD): $m/z 466$ für **5c**[⊕] (100%); $^1\text{H-NMR}$: $(\text{CH}_2)_2$ -Brückenprotonen bei unterschiedlichem Feld; C,H,N-Analyse) und des freien Liganden **2c** durch IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie sowie Massenspektrometrie bestätigen (Freisetzung von **2c** durch Cyanidbehandlung von **5c**). Außerdem zeigt das VIS-Spektrum von **5c** (Abb. 3) charakteristische Absorptionsmerkmale sowohl von **4c** als auch von **6c**, unterscheidet sich jedoch deutlich vom Spektrum eines 1:1-Gemisches aus **4c** und **6c**. Die λ_{max} - und ϵ_{max} -Werte stimmen praktisch mit denen des auf anderem Wege^[9] synthetisierten Komplexes **5a** überein.

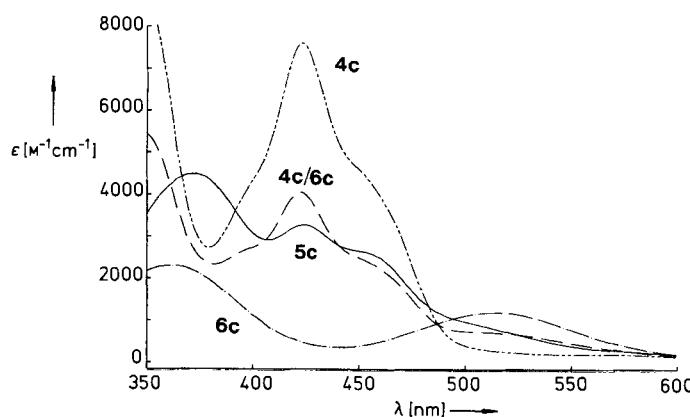
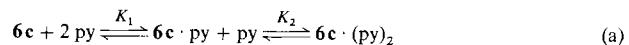


Abb. 3. VIS-Spektren von **4c**, **5c** (Endspektrum aus Abb. 2), **6c** und einem 1:1-Gemisch von **4c** und **6c** in Aceton ($c = 1.24 \times 10^{-4} \text{ M}$, $d = 1 \text{ cm}$, $T = 20^\circ\text{C}$).

Für den Einfluß der X^5 -Substituenten auf die Geschwindigkeit der Reaktion der Ni-Komplexe mit O_2 gilt $CH_3 > Cl > H$. Ersetzt man die Protonen der Ethylenbrücke in **6c** durch Methylgruppen, wird die Reaktion wesentlich langsamer. Für den Einfluß des Lösungsmittels auf die Geschwindigkeit v gilt etwa^[10] $v(\text{Aceton}) : v(\text{MeOH}) : v(\text{Toluol}, \text{CH}_2\text{Cl}_2) : v(\text{DMF}) = 100 : 15 : 3 : 1$. Die Reaktionsgeschwindigkeit in Pyridin ist praktisch Null. **4b-d** und **5b-d** addieren Pyridin (py) nicht. Die Komplexe **6b-d** sind hingegen entsprechend Gleichung (a) wesent-



lich Lewis-acider. Für das System **6c/py/Aceton** erhält man beispielsweise $K_1 = 0.37$ und $K_2 = 15.8 \text{ M}^{-1}$. Das Addukt **6c · (py)₂** ist als Feststoff isolierbar. Weitere Befunde sind: 1) Wird eine N_2 -gesättigte Lösung von **6c** in Aceton mit O_2 -gesättigtem Aceton bei -70°C nach der „stopped-flow“-Technik zur Reaktion gebracht^[12], beobachtet man eine sprunghafte ($t_{1/2} < 2.5 \text{ ms}$) Änderung des VIS-Spektrums, die auf eine O_2 -Addition hinweist. 2) Die Reaktion **6c → 5c** verläuft nach 1. Ordnung bezüglich der Konzentration an O_2 und **6c**^[13]. 3) PPh_3 wird bei der Reaktion **6c → 5c** vollständig in $O=\text{PPh}_3$ überführt ($[\text{PPh}_3]_0 = [6c]$).

Lösungen von **6b-d** sind somit in dem Sinne O_2 -aktiv, daß durch oxidative Dehydrogenierung einer C-N-Bindung die Dihydrosalen-Komplexe **5b-d** entstehen. Die Geschwindigkeit dieser Reaktion ist von den Substituenten und vom Solvens abhängig; die Lewis-Acidität des Nickelzentrums ist dabei von entscheidender Bedeutung.

Die beschriebene Reaktionsweise der Nickel(II)-tetrahydrosalen-Komplexe ist von Interesse für die präparative Chemie (asymmetrische Synthese), für die bioanorganische Chemie des Nickels und für die Katalyse. Weitere Untersuchungen zur Stöchiometrie der Reaktion, zum Mechanismus^[14] und zur Rolle des Solvens^[16] sind im Gange.

Experimentelles

1c: 0.12 mol 2-Hydroxy-3-*tert*-butyl-5-methylbenzaldehyd in 200 mL Ethanol werden langsam mit 0.06 mol Ethylen diamin versetzt. Nach Erwärmen kristallisiert gelbes **1c** aus (95%); Fp = 147°C . $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.3$ (s, 18 H; *tBu*), 2.1 (s, 6 H; CH_3), 3.75 (s, 4 H; CH_2), 6.65 (m, 4 H; Aryl-H), 7.9 (s, 2 H; CH); IR (KBr): $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 1620$ (C=N).

3c: 0.03 mol **1c** in 50 mL Eisessig werden unter Rühren bei 20°C innerhalb von 2 h mit insgesamt 0.09 mol festem $[\text{NaBH}_3(\text{CN})]$ versetzt. Danach wird die farblose Lösung mit NaOH auf pH 7 eingestellt. Extraktion mit CH_2Cl_2 und Umkristallisieren aus Ethanol/Petrolether liefert nadelförmige Kristalle von **3c** (55%); Fp = 137°C . $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.4$ (s, 18 H; *tBu*), 2.3 (s, 6 H; CH_3), 2.9 (s, 4 H; CH_2), 4.0 (s, 4 H; CH_2), 6.9 (m, 4 H; Aryl-H); IR(KBr): $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 3290$ (N-H); MS (70 eV): m/z 412 (M^+ , 63%).

6c: 2 mmol **3c** in 50 mL Methanol werden unter Rühren und unter N_2 mit 2 mmol $[\text{Ni}(\text{AcO})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und 4 mmol NaOH (jeweils in wenig Methanol) versetzt. Nach Erwärmen und Einenigen der Reaktionslösung fallen rote Kristalle von **6c** aus (70%); Fp = 285°C (Zers.). $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = 1.35$ (s, 18 H; *tBu*), 2.1 (s, 6 H; CH_3), 2.5 (m, 4 H; CH_2), 2.95 (dd, $^2J(\text{H,H}) = 12$ Hz, $^3J(\text{H,H}) < 2$ Hz, 2 H; CH_2), 3.4 (br.s, 2 H; NH), 4.15 (ps t, $^2J(\text{H,H}) = ^3J(\text{H,H}) = 12$ Hz, 2 H; CH_2), 6.4–6.7 (m, 4 H; Aryl-H); IR(KBr): $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 3180$ (N-H), 3140 (N-H); UV/VIS (Aceton): $\lambda_{\text{max}}[\text{nm}](\epsilon) = 362$ (2240), 514 (1100); MS(FD): m/z 468 (M^+ , 100%). Alle C, H, N-Analysen korrekt. Die Komplexe **6b** und **6d** können, ausgehend von den entsprechend substituierten Aldehyden, analog hergestellt werden.

Sauerstoffoxidation von **6c**: Durch eine Lösung von 0.1 mmol **6c** in 50 mL Aceton wird 48 h bei 20°C O_2 geleitet. Beim Einenigen kristallisiert rotbraunes, mikrokristallines **5c** (84%); Fp = 345°C (Zers.). $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = 1.35$ (s, 18 H; *tBu*), 2.15 (s, 6 H; CH_3), 2.5 (m, 1 H; CH_2), 2.7 (m, 1 H; CH_2), 3.0 (dd, $^2J(\text{H,H}) = 12$ Hz, $^3J(\text{H,H}) = 2.5$ Hz, 1 H; CH_2), 3.4 (m, 1 H; CH_2), 3.7 (br.s, 1 H; NH), 4.3 (ps t, $^2J(\text{H,H}) = ^3J(\text{H,H}) = 12$ Hz, 1 H; CH_2), 5.35 (t, $^3J(\text{H,H}) = 4.5$ Hz, 1 H; CH_2), 6.4–6.7 (m, 2 H; Aryl-H), 6.8–7.0 (m, 2 H; Aryl-H), 7.6 (s, 1 H; CH); IR(KBr): $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 3180$ (N-H), 1620 (C=N); VIS (Aceton): $\lambda_{\text{max}}[\text{nm}](\epsilon) = 424$ (3240); MS(FD): m/z 466 ($5c^+$, 100%); C, H, N-Analyse korrekt.

Oxidation von PPh_3 : Durch eine Lösung von 0.05 mmol **6c** und 0.05 mmol PPh_3 in 50 mL Aceton wird 48 h bei 20°C O_2 geleitet. Danach wird das Aceton

abgezogen. MS(FD): m/z 466 ($5c^+$, 27%), 278 (PPh_3O^+ , 100%); kein Signal bei 262 (PPh_3). MS(FD) der Ausgangsmischung: m/z 468 ($6c^+$, 100%), 262 (PPh_3^+ , 12%).

Eingegangen am 14. November 1991 [Z 5022]

CAS-Registry-Nummern:

1b, 72138-54-6; **1c**, 139526-27-5; **1d**, 139526-28-6; **2b**, 139564-05-9; **2c**, 139526-29-7; **2d**, 139526-30-0; **3b**, 91129-01-0; **3c**, 63551-07-5; **3d**, 139564-04-8; **5b**, 139526-34-4; **5c**, 139526-35-5; **5d**, 139526-36-6; **6b**, 139526-32-2; **6b** · $C_3\text{H}_6\text{O}$, 139526-38-8; **6c**, 139526-31-1; **6c** · (py)₂, 139526-37-7; **6d**, 139526-33-3; PPh_3 , 603-35-0; $O=\text{PPh}_3$, 791-28-6.

[1] A. E. Martell, D. T. Sawyer, *Oxygen Complexes and Oxygen Activation by Transition Metals*, Plenum, New York, 1988.

[2] a) E. Kimura, A. Sakonaka, R. Machida, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 4255; b) E. Kimura, R. Machida, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 499; c) E. Kimura, R. Machida, M. Kodama, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 5497; d) Y. Kushi, R. Machida, E. Kimura, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 216; e) R. Machida, E. Kimura, Y. Kushi, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 3461; f) D. Chen, J. Motekaitis, A. E. Martell, *ibid.* **1991**, *30*, 1396.

[3] M. D. Hobday, T. D. Smith, *Coord. Chem. Rev.* **1972**–**1973**, *9*, 311.

[4] H. Yoon, T. R. Wagler, K. J. O'Connor, C. J. Burrows, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4568.

[5] Die Komplexe **5** und **6** sind chiral. Auf die korrekte Bezeichnungsweise *rac-5a*–**5d** und *rac-6a*–**6d** wird im Text der Kürze halber verzichtet.

[6] M. J. O'Connor, B. O. West, *Aust. J. Chem.* **1967**, *20*, 2077.

[7] Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von **6b** · Aceton wurden aus Aceton bei Raumtemperatur erhalten. Kristallstrukturdaten: $C_{24}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_2\text{Ni} \cdot C_3\text{H}_6\text{O}$, ländliches Prisma, $0.25 \times 0.55 \times 1 \text{ mm}^3$, $M = 499.31 \text{ g mol}^{-1}$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 13.552(4)$, $b = 7.958(3)$, $c = 24.807(7) \text{ \AA}$, $\beta = 93.43(2)^\circ$, $V = 2670.36 \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.24 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 7.50 \text{ cm}^{-1}$, MoK_α -Strahlung ($\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$), Stoe-Stadi-4-Diffraktometer, 4707 unabhängige Reflexe, 330 Reflexe nicht beobachtet ($I < 2\sigma(I)$), $R = 0.0618$, $R_w = 0.0566$ (SHELX-76, SHELXS-86). Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst, die H-Atome wurden unter Annahme eines festen C-H-Abstandes von 108 pm geometrisch gesetzt. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55996, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[8] A. G. Manfredotti, C. Guastini, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1983**, *39*, 863.

[9] A. Berkessel, *Bioorg. Chem.* **1991**, *19*, 101.

[10] Die O_2 -Löslichkeit in den genannten Lösungsmitteln variiert nicht stark [11].

[11] *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Sauerstoff*, 8. Aufl., Lieferung 3, Verlag Chemie, Weinheim, 1958, S. 482.

[12] K. J. Wannowius, F. Sattler, H. Elias, *GIT Fachz. Lab.* **1985**, *29*, 1138.

[13] Die Variation der O_2 -Konzentration wurde dadurch erreicht, daß das mit O_2 gesättigte Lösungsmittel Aceton mit N_2 -gespültem Aceton so verdünnt wurde, daß 80, 60, 40 und 20 % O_2 -Sättigung vorlag. Die Reaktion wurde bei 20°C mit der „Methode der Anfangsgeschwindigkeit“ verfolgt.

[14] Es ist denkbar, daß das O_2 -Addukt **6c** · O_2 zum Teil den Charakter eines Ni^{III} -Superoxids [15] hat.

[15] A. Berkessel, J. W. Bats, C. Schwarz, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 81; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 106.

[16] Ein Gutachter weist zu Recht darauf hin, daß die hohe Geschwindigkeit der Reaktion in Aceton auf der intermediären Bildung eines Dioxirans beruhen könnte.

O-H-Bindungsaktivierung bei Wasser und Methanol durch $[\text{FeCH}_3]^+$ **

Von *Ofer Blum, Detlef Stöckigt, Detlef Schröder und Helmut Schwarz**

Professor Heinz Harnisch zum 65. Geburtstag gewidmet

Die durch Übergangsmetalle vermittelte Aktivierung der O-H-Bindung in den billigen Ausgangsstoffen Wasser und

[*] Prof. Dr. H. Schwarz, Dipl.-Chem. D. Stöckigt, Dipl.-Chem. D. Schröder
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität
Straße des 17. Juni 135, W-1000 Berlin 12
O. Blum
Department of Organic Chemistry, The Weizmann Institute of Science
Rehovot 76100 (Israel)

[**] Diese Arbeit wurde von der Volkswagen-Stiftung, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.
Wir danken Professor D. K. Bohme für hilfreiche Kommentare.