

Abb. 3. a) Signal der isolierten  $\text{Fe}_4^+$ -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  $\text{Fe}_4^+$  mit  $\text{C}_2\text{H}_4$  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  $\text{Fe}_4^+$ -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:

$\text{Fe}_4^+$ , 73145-65-0;  $\text{Fe}^0$ , 7439-89-6;  $\text{C}_2\text{H}_4$ , 74-85-1;  $\text{C}_2\text{H}_2$ , 74-86-2;  $\text{C}_6\text{H}_6$ , 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 erfaßt und Fourier-transformiert [5]. Die Metallcluster-Ionen werden durch Beschuß der entsprechenden Metallfolie in einer externen Kammer mit 20 keV  $\text{Xe}^+$ -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 Einlaß. Über ein selbstgebautes piezoelektrisches Ventil in 8 cm Abstand wird Neon bis zu ca.  $10^{-4}$  mbar zugepulst, das durch Stöße die gespeicherten Ionen einfängt und auf annähernd Raumtemperatur kühlt<sup>[7]</sup>. Um mit den so thermalisierten Ionen chemische Reaktionen zu initiieren, können Gase über kontinuierlich einstellbare Dosierventile oder über ein zweites gepulstes Ventil eingelassen werden. Während in früheren Experimenten meist die erstere Möglichkeit angewandt worden ist [8, 10], wurde das Ethen im vorliegenden Fall gepulst 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 angeregt und damit aus der Zelle eliminiert werden. Eine besondere Variante dieser Technik ist „FERETS“ (R. A. Forbes, F. A. Laukien, J. Wronka, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1988**, *83*, 23).
- [12] Die Schwerpunktsenergie (center-of-mass energy,  $E_{\text{cm}}$ ) 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:  $E_{\text{cm}} = E_{\text{lab}} \cdot m_{\text{M}}/(m_i + m_{\text{M}})$ .
- [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. Sülzle, J. Hrusak, D. K. Böhme, H. Schwarz, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1991**, *110*, 145.
- [16] Ein komplexes Experiment mit mehreren massenspektrometrischen Schritten ( $\text{MS}^n$ ) erfordert bei einem konventionellen Gerät  $n$  Sektoren in getrennten Raumabschnitten, bei einem Instrument mit Ionen Speicherung 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  $\text{MS}^n$ -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  $\text{MS}^5$  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  $\text{MS}^n$ -Experiment knapp werden; beispielsweise sollte eine Magnetfeldstärke von 7 T noch  $\text{MS}^{20}$  ermöglichen [20].
- [17] S. A. McLuckey, G. L. Glush, 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\*\*

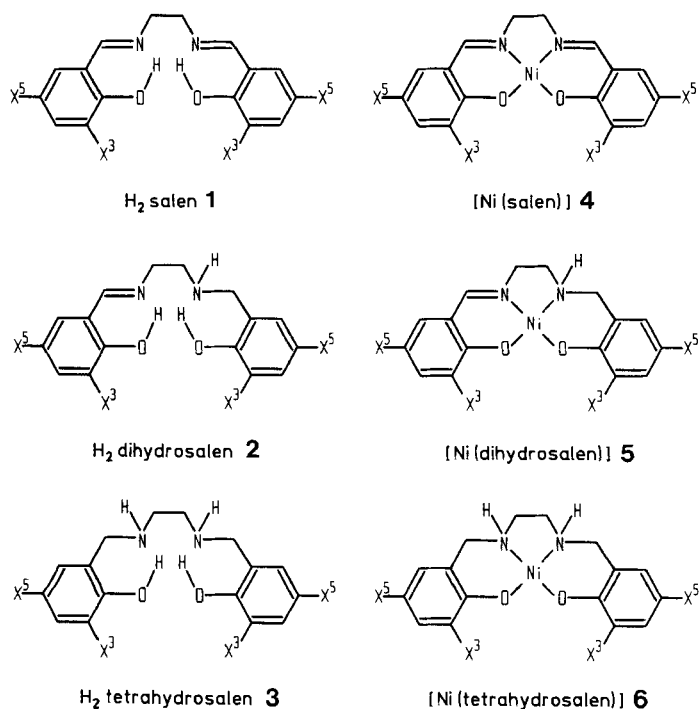
Von Arnd Böttcher, Horst Elias\*, Lutz Müller und Helmut Paulus

Die Aktivierung von Sauerstoff in der Koordinationssphäre 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<sup>[1]</sup>. In den letzten Jahren wurden auch  $\text{Ni}^{\text{II}}$ -Komplexe mit makrocyclischen  $\text{N}_5$ -Liganden beschrieben<sup>[2]</sup>, die zur  $\text{O}_2$ -Addition und -Aktivierung befähigt sind. Wir berichten erstmals über  $\text{Ni}^{\text{II}}$ -Komplexe mit dem offenkettigen  $\text{N}_2\text{O}_2$ -Ligandensystem von Tetrahydrosalen 3 ( $N,N'$ -Bis(2-hydroxybenzyl)-1,2-diaminoethan), die bei entsprechendem Substitutionsmuster am Benzolring des Liganden ebenfalls  $\text{O}_2$ -aktiv sind. Darüber hinaus gelang die erste Röntgenstrukturanalyse eines solchen Komplexes, und wir konnten zeigen, daß in Lösung bei tiefer Temperatur  $\text{O}_2$  an diesen addiert und bei Raumtemperatur nur eine der C-N-Bindungen des koordinierten Liganden Tetrahydrosalen oxidativ zu Dihydrosalen dehydriert 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,  $\text{X}^3 = \text{X}^5 = \text{H}$ ; b,  $\text{X}^3 = t\text{Bu}$ ,  $\text{X}^5 = \text{H}$ ; c,  $\text{X}^3 = t\text{Bu}$ ,  $\text{X}^5 = \text{Me}$ ; d,  $\text{X}^3 = t\text{Bu}$ ,  $\text{X}^5 = \text{Cl}$ .

Im Vergleich zu der umfangreichen Literatur<sup>[3]</sup> über  $\text{Ni}^{\text{II}}$ -Salenkomplexe und auch deren Einsatz als Katalysatoren<sup>[4]</sup> weiß man über die entsprechenden Tetrahydrosalenkomplexe wenig.  $[\text{Ni}(\text{tetrahydrosalen})]$  **6a**<sup>[5]</sup> ist schwach blau, wobei das Ni-Atom durch intermolekulare Ni-O-Wechselwirkungen vermutlich oktaedrisch koordiniert ist<sup>[6]</sup> ( $\mu_{\text{exp}} = 2.94 \mu_{\text{B}}$ ). Eine röntgenographisch ermittelte Struktur von **6a** ist jedoch nicht bekannt. Die Einführung von raumerfüllenden Substituenten ( $\text{X}^3 = \text{tert-Butyl}$ ) verhindert bei **6b–d** die intermolekulare Assoziation. Die durch Hydrierung von **1b–d** erhaltenen Liganden **3b–d** bilden mit  $\text{Ni}^{2+}$ -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 ( $\mu_{\text{exp}} = 0.35 \mu_{\text{B}}$  für **6c** bei  $23^\circ\text{C}$ ).

Die Röntgenstrukturanalyse von **6b** · Aceton<sup>[7]</sup> bestätigt, daß das Ni-Atom quadratisch-planar koordiniert ist (Abb. 1). Die  $\text{NiO}_2\text{N}_2$ -Ebene ist leicht tetraedrisch verzerrt (der Winkel zwischen den beiden Chelatsechsringen beträgt  $13.5^\circ$ ), 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-

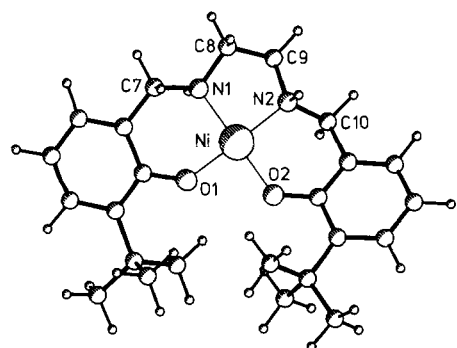


Abb. 1. Struktur von **6b** · Aceton im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel  $^\circ$ : Ni-O1 186.6(3), Ni-O2 185.0(3), Ni-N1 193.0(4), Ni-N2 189.0(4), N1-C7 147.6(5), N1-C8 148.1(5), N2-C9 146.6(6), N2-C10 139.2(6); O1-Ni-O2 86.7(1), O1-Ni-N1 93.4(1), N1-Ni-N2 86.4(2), O2-Ni-N2 93.9(2).

rieren 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<sup>[8]</sup>) 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  $\text{N}_2$ -gesättigt sind. Die entsprechenden Komplexe  $[\text{CuL}]$  und  $[\text{FeLCl}]$  ( $\text{H}_2\text{L} = \text{3b–d}$ ) sind ebenso wie die freien Liganden **3b–d** nicht  $\text{O}_2$ -aktiv.

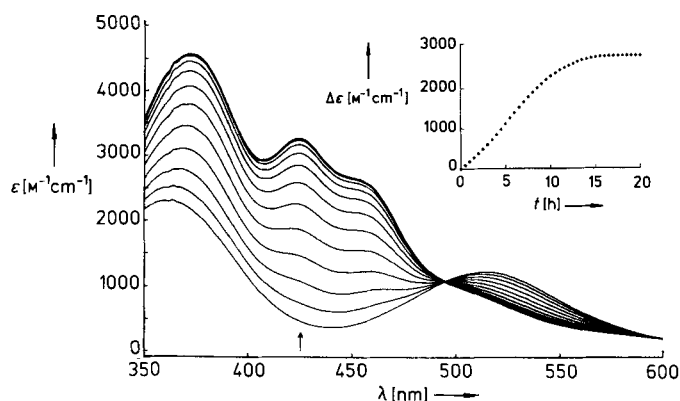


Abb. 2. Spektrale Änderungen bei der Reaktion von **6c** mit Luftsauerstoff in Aceton ( $[\text{6c}] = 1.24 \times 10^{-4} \text{ M}$ ,  $d = 1 \text{ cm}$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$ ,  $\Delta t = 90 \text{ min}$ ) und zeitliche Änderung der Extinktion bei 425 nm.

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**<sup>+</sup> (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  $\lambda_{\text{max}}$ - und  $\epsilon_{\text{max}}$ -Werte stimmen praktisch mit denen des auf anderem Wege<sup>[9]</sup> synthetisierten Komplexes **5a** überein.

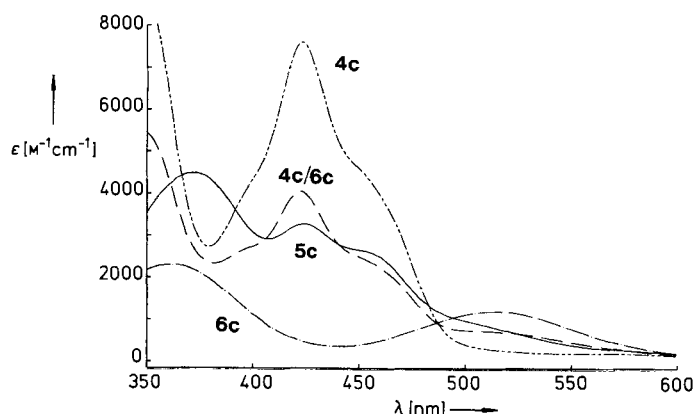
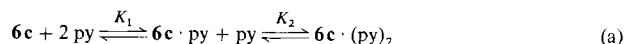


Abb. 3. VIS-Spektren von **4c**, **5c** (Endspektrum aus Abb. 2), **6c** und einem 1:1-Gemisch von **4c** und **6c** in Aceton ( $c = 1.24 \times 10^{-4} \text{ M}$ ,  $d = 1 \text{ cm}$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$ ).

Für den Einfluß der X<sup>5</sup>-Substituenten auf die Geschwindigkeit der Reaktion der Ni-Komplexe mit O<sub>2</sub> gilt CH<sub>3</sub> > 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 <sup>[10]</sup> *v*(Aceton):*v*(MeOH):*v*(Toluol,CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):*v*(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*<sub>1</sub> = 0.37 und *K*<sub>2</sub> = 15.8 M<sup>-1</sup>. Das Addukt **6c** · (py)<sub>2</sub> ist als Feststoff isolierbar. Weitere Befunde sind: 1) Wird eine N<sub>2</sub>-gesättigte Lösung von **6c** in Aceton mit O<sub>2</sub>-gesättigtem Aceton bei -70 °C nach der „stopped-flow“-Technik zur Reaktion gebracht <sup>[12]</sup>, beobachtet man eine sprunghafte (*t*<sub>1/2</sub> < 2.5 ms) Änderung des VIS-Spektrums, die auf eine O<sub>2</sub>-Addition hinweist. 2) Die Reaktion **6c** → **5c** verläuft nach 1. Ordnung bezüglich der Konzentration an O<sub>2</sub> und **6c** <sup>[13]</sup>. 3) PPh<sub>3</sub> wird bei der Reaktion **6c** → **5c** vollständig in O=PPh<sub>3</sub> überführt ([PPh<sub>3</sub>]<sub>0</sub> = [6c]<sub>0</sub>).

Lösungen von **6b–d** sind somit in dem Sinne O<sub>2</sub>-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 <sup>[14]</sup> und zur Rolle des Solvens <sup>[16]</sup> 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 Ethylendiamin versetzt. Nach Erwärmen kristallisiert gelbes **1c** aus (95%); Fp = 147 °C. <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.3 (s, 18H; *t*Bu), 2.1 (s, 6H; CH<sub>3</sub>), 3.75 (s, 4H; CH<sub>2</sub>), 6.65 (m, 4H; Aryl-H), 7.9 (s, 2H; CH); IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 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 Na[BH<sub>3</sub>CN] versetzt. Danach wird die farblose Lösung mit NaOH auf pH 7 eingestellt. Extraktion mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und Umkristallisieren aus Ethanol/Petroläther liefert nadelförmige Kristalle von **3c** (55%); Fp = 137 °C. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.4 (s, 18H; *t*Bu), 2.3 (s, 6H; CH<sub>3</sub>), 2.9 (s, 4H; CH<sub>2</sub>), 4.0 (s, 4H; CH<sub>2</sub>), 6.9 (m, 4H; Aryl-H); IR(KBr):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3290 (N-H); MS (70 eV): *m/z* 412 (*M*<sup>+</sup>, 63%).

**6c**: 2 mmol **3c** in 50 mL Methanol werden unter Rühren und unter N<sub>2</sub> mit 2 mmol [Ni(AcO)<sub>2</sub>] · 4H<sub>2</sub>O und 4 mmol NaOH (jeweils in wenig Methanol) versetzt. Nach Erwärmen und Einengen der Reaktionslösung fallen rote Kristalle von **6c** aus (70%); Fp = 285 °C (Zers.). <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, [D<sub>6</sub>]Aceton): δ = 1.35 (s, 18H; *t*Bu), 2.1 (s, 6H; CH<sub>3</sub>), 2.5 (m, 4H; CH<sub>2</sub>), 2.95 (dd, <sup>2</sup>*J*(H,H) = 12 Hz, <sup>3</sup>*J*(H,H) < 2 Hz, 2H; CH<sub>2</sub>), 3.4 (br.s, 2H; NH), 4.15 (ps t, <sup>2</sup>*J*(H,H) = <sup>3</sup>*J*(H,H) = 12 Hz, 2H; CH<sub>2</sub>), 6.4–6.7 (m, 4H; Aryl-H); IR(KBr):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3180 (N-H), 3140 (N-H); UV/VIS (Aceton): λ<sub>max</sub>[nm](ε) = 362 (2240), 514 (1100); MS(FD): *m/z* 468 (*M*<sup>+</sup>, 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<sub>2</sub> geleitet. Beim Einengen kristallisiert rotbraunes, mikrokristallines **5c** (84%); Fp = 345 °C (Zers.). <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, [D<sub>6</sub>]Aceton): δ = 1.35 (s, 18H; *t*Bu), 2.15 (s, 6H; CH<sub>3</sub>), 2.5 (m, 1H; CH<sub>2</sub>), 2.7 (m, 1H; CH<sub>2</sub>), 3.0 (dd, <sup>2</sup>*J*(H,H) = 12 Hz, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 2.5 Hz, 1H; CH<sub>2</sub>), 3.4 (m, 1H; CH<sub>2</sub>), 3.7 (br.s, 1H; NH), 4.3 (ps t, <sup>2</sup>*J*(H,H) = <sup>3</sup>*J*(H,H) = 12 Hz, 1H; CH<sub>2</sub>), 5.35 (t, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 4.5 Hz, 1H; CH<sub>2</sub>), 6.4–6.7 (m, 2H; Aryl-H), 6.8–7.0 (m, 2H; Aryl-H), 7.6 (s, 1H; CH); IR(KBr):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3180 (N-H), 1620 (C=N); VIS (Aceton): λ<sub>max</sub>[nm](ε) = 424 (3240); MS(FD): *m/z* 466 (**5c**<sup>+</sup>, 100%); C,H,N-Analyse korrekt.

Oxidation von PPh<sub>3</sub>: Durch eine Lösung von 0.05 mmol **6c** und 0.05 mmol PPh<sub>3</sub> in 50 mL Aceton wird 48 h bei 20 °C O<sub>2</sub> geleitet. Danach wird das Aceton

abgezogen. MS(FD): *m/z* 466 (**5c**<sup>+</sup>, 27%), 278 (PPh<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, 100); kein Signal bei 262 (PPh<sub>3</sub>). MS(FD) der Ausgangsmischung: *m/z* 468 (**6c**<sup>+</sup>, 100%), 262 (PPh<sub>3</sub><sup>+</sup>, 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<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O, 139526-38-8; **6c**, 139526-31-1; **6c** · (py)<sub>2</sub>, 139526-37-7; **6d**, 139526-33-3; PPh<sub>3</sub>, 603-35-0; O=PPh<sub>3</sub>, 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. Wagner, 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<sub>24</sub>H<sub>34</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Ni · C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O, längliches Prisma, 0.25 × 0.55 × 1 mm<sup>3</sup>, *M* = 499.31 g mol<sup>-1</sup>, monoklin, Raumgruppe *P*<sub>2</sub><sub>1</sub>/*c*, *a* = 13.552(4), *b* = 7.958(3), *c* = 24.807(7) Å, β = 93.43(2)°, *V* = 2670.36 Å<sup>3</sup>, *Z* = 4, ρ<sub>ber.</sub> = 1.24 g cm<sup>-3</sup>, μ = 7.50 cm<sup>-1</sup>, MoKα-Strahlung (λ = 0.71069 Å), Stoe-Stadi-4-Diffraktometer, 4707 unabhängige Reflexe, 330 Reflexe nicht beobachtet (*I* < 2σ(*I*)), *R* = 0.0618, *R*<sub>w</sub> = 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<sub>2</sub>-Löslichkeit in den genannten Lösungsmitteln variiert nicht stark <sup>[11]</sup>.
- [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<sub>2</sub>-Konzentration wurde dadurch erreicht, daß das mit O<sub>2</sub> gesättigte Lösungsmittel Aceton mit N<sub>2</sub>-gespültem Aceton so verdünnt wurde, daß 80, 60, 40 und 20 % O<sub>2</sub>-Sättigung vorlag. Die Reaktion wurde bei 20 °C mit der „Methode der Anfangsgeschwindigkeit“ verfolgt.
- [14] Es ist denkbar, daß das O<sub>2</sub>-Addukt **6c** · O<sub>2</sub> zum Teil den Charakter eines Ni<sup>III</sup>-Superoxids <sup>[15]</sup> 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 [FeCH<sub>3</sub>]<sup>+</sup> \*\*

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.