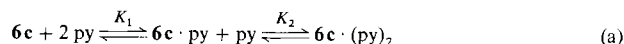


Für den Einfluß der X⁵-Substituenten auf die Geschwindigkeit der Reaktion der Ni-Komplexe mit O₂ gilt CH₃ > Cl > H. Ersetzt man die Protonen der Ethylenbrücke in **6c** durch Methylgruppen, wird die Reaktion wesentlich langsamer. Für den Einfluß des Lösungsmittels auf die Geschwindigkeit *v* gilt etwa ^[10] *v*(Aceton):*v*(MeOH):*v*(Toluol,CH₂Cl₂):*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) wesentlich



lich Lewis-acider. Für das System **6c**/py/Aceton erhält man beispielsweise *K*₁ = 0.37 und *K*₂ = 15.8 M⁻¹. Das Addukt **6c** · (py)₂ ist als Feststoff isolierbar. Weitere Befunde sind: 1) Wird eine N₂-gesättigte Lösung von **6c** in Aceton mit O₂-gesättigtem Aceton bei –70 °C nach der „stopped-flow“-Technik zur Reaktion gebracht ^[12], beobachtet man eine sprunghafte (*t*_{1/2} < 2.5 ms) Änderung des VIS-Spektrums, die auf eine O₂-Addition hinweist. 2) Die Reaktion **6c** → **5c** verläuft nach 1. Ordnung bezüglich der Konzentration an O₂ und **6c** ^[13]. 3) PPh₃ wird bei der Reaktion **6c** → **5c** vollständig in O=PPh₃ überführt ([PPh₃]₀ = [**6c**]₀).

Lösungen von **6b–d** sind somit in dem Sinne O₂-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 Ethylendiamin versetzt. Nach Erwärmen kristallisiert gelbes **1c** aus (95%); Fp = 147 °C. ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): δ = 1.3 (s, 18H; *t*Bu), 2.1 (s, 6H; CH₃), 3.75 (s, 4H; CH₂), 6.65 (m, 4H; Aryl-H), 7.9 (s, 2H; CH); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [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 Na[BH₃CN] versetzt. Danach wird die farblose Lösung mit NaOH auf pH 7 eingestellt. Extraktion mit CH₂Cl₂ und Umkristallisieren aus Ethanol/Petroläther liefert nadelförmige Kristalle von **3c** (55%); Fp = 137 °C. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.4 (s, 18H; *t*Bu), 2.3 (s, 6H; CH₃), 2.9 (s, 4H; CH₂), 4.0 (s, 4H; CH₂), 6.9 (m, 4H; Aryl-H); IR(KBr): $\tilde{\nu}$ [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 N₂ mit 2 mmol [Ni(AcO)₂] · 4H₂O 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.). ¹H-NMR (300 MHz, [D₆]Aceton): δ = 1.35 (s, 18H; *t*Bu), 2.1 (s, 6H; CH₃), 2.5 (m, 4H; CH₂), 2.95 (dd, ²*J*(H,H) = 12 Hz, ³*J*(H,H) < 2 Hz, 2H; CH₂), 3.4 (br.s, 2H; NH), 4.15 (ps t, ²*J*(H,H) = ³*J*(H,H) = 12 Hz, 2H; CH₂), 6.4–6.7 (m, 4H; Aryl-H); IR(KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3180 (N-H), 3140 (N-H); UV/VIS (Aceton): λ_{max}[nm](ε) = 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 O₂ geleitet. Beim Einengen kristallisiert rotbraunes, mikrokristallines **5c** (84%); Fp = 345 °C (Zers.). ¹H-NMR (300 MHz, [D₆]Aceton): δ = 1.35 (s, 18H; *t*Bu), 2.15 (s, 6H; CH₃), 2.5 (m, 1H; CH₂), 2.7 (m, 1H; CH₂), 3.0 (dd, ²*J*(H,H) = 12 Hz, ³*J*(H,H) = 2.5 Hz, 1H; CH₂), 3.4 (m, 1H; CH₂), 3.7 (br.s, 1H; NH), 4.3 (ps t, ²*J*(H,H) = ³*J*(H,H) = 12 Hz, 1H; CH₂), 5.35 (t, ³*J*(H,H) = 4.5 Hz, 1H; CH₂), 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⁻¹] = 3180 (N-H), 1620 (C=N); VIS (Aceton): λ_{max}[nm](ε) = 424 (3240); MS(FD): *m/z* 466 (**5c**⁺, 100%); C,H,N-Analyse korrekt.

Oxidation von PPh₃: Durch eine Lösung von 0.05 mmol **6c** und 0.05 mmol PPh₃ in 50 mL Aceton wird 48 h bei 20 °C O₂ geleitet. Danach wird das Aceton

abgezogen. MS(FD): *m/z* 466 (**5c**⁺, 27%), 278 (PPh₃O⁺, 100); kein Signal bei 262 (PPh₃). MS(FD) der Ausgangsmischung: *m/z* 468 (**6c**⁺, 100%), 262 (PPh₃⁺, 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** · C₃H₆O, 139526-38-8; **6c**, 139526-31-1; **6c** · (py)₂, 139526-37-7; **6d**, 139526-33-3; PPh₃, 603-35-0; O=PPh₃, 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: C₂₄H₃₄N₂O₂Ni · C₃H₆O, längliches Prisma, 0.25 × 0.55 × 1 mm³, *M* = 499.31 g mol⁻¹, monoklin, Raumgruppe *P*2₁/*c*, *a* = 13.552(4), *b* = 7.958(3), *c* = 24.807(7) Å, β = 93.43(2)°, *V* = 2670.36 Å³, *Z* = 4, ρ_{ber.} = 1.24 g cm⁻³, μ = 7.50 cm⁻¹, MoKα-Strahlung (λ = 0.71069 Å), Stoe-Stadi-4-Diffraktometer, 4707 unabhängige Reflexe, 330 Reflexe nicht beobachtet (*I* < 2σ(*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 O₂-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 O₂-Konzentration wurde dadurch erreicht, daß das mit O₂ gesättigte Lösungsmittel Aceton mit N₂-gespültem Aceton so verdünnt wurde, daß 80, 60, 40 und 20 % O₂-Sättigung vorlag. Die Reaktion wurde bei 20 °C mit der „Methode der Anfangsgeschwindigkeit“ verfolgt.
- [14] Es ist denkbar, daß das O₂-Addukt **6c** · O₂ 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 [FeCH₃]⁺ **

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

Professor Heinz Harnisch zum 65. Geburtstag gewidmet

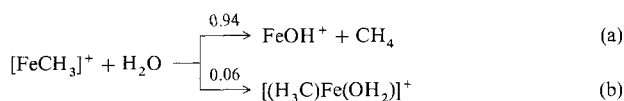
Die durch Übergangsmetalle vermittelte Aktivierung der O-H-Bindung in den billigen Ausgangsstoffen Wasser und

[*] 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

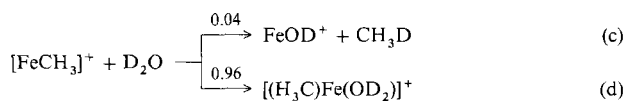
O. Blum
Department of Organic Chemistry, The Weizmann Institute of Science Rehovot 76100 (Israel)

[**] 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.

Methanol ist bisher kaum von Bedeutung^[11]. Berichtet wurde über die Bildung von Metallhydroxiden oder -methoxiden bei Reaktionen von H₂O bzw. CH₃OH mit „frühen“ Übergangsmetallen in Lösung^[12] oder Matrices^[2, 3], an Oberflächen^[4] oder durch Eisencluster^[15]. In der Gasphase aktivieren anionische Carbonylisen- und -manganverbindungen^[6] oder auch [HCr(CO)₃]⁻^[7] H₂O recht leicht. Die Aktivierung der C-H-Bindung dominiert hingegen bei der Reaktion von CH₃OH mit [Mn(CO)₃]⁻^[8] oder [V(CO)₅]⁻^[9, 10]. Die oxophilien frühen Metalle wie V⁺^[11] oder Sc, Y und La^[12] liefern bei dieser Umsetzung die entsprechenden Oxide. Mo⁺ dehydriert wohl Methanol^[13], da aber keine Markierungsexperimente durchgeführt wurden, blieb der Reaktionsverlauf (1,1- versus 1,2-Eliminierung) ungeklärt. 1-Propanol und höhere *n*-Alkanole reagieren mit „späten“ Übergangsmetall-Kationen unter C-H-Aktivierung^[14]. Unerwartet ist, daß Fe^{II}-alkoxide des Typs [FeO(CH₂)_nCH₂OH]⁺ (*n* = 1–7) in der Gasphase unimolekular Wasserstoff verlieren; Markierungsexperimente demonstrieren, daß hierbei die primäre OH-Funktion zum Aldehyd oxidiert wird^[15a]. Beim Fe⁺-vermittelten CH₄-Verlust aus *o*-Methoxyphenol wird als Folge eines *ortho*-Effektes die phenolische O-H-Bindung gespalten^[15b]. Beispiele für eine O-H-Aktivierung von H₂O oder CH₃OH^[16] durch kationische späte Übergangsmetallfragmente sind bisher nicht bekannt. Wir zeigen hier, daß diese Aktivierung mit [FeCH₃]⁺ stattfindet und schlagen einen Mechanismus vor, der den experimentellen Befunden – und hier besonders den außerordentlich großen kinetischen Isotopeneffekten – gerecht wird.

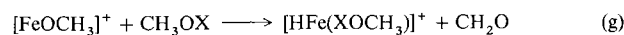


[FeCH₃]⁺ reagiert in einem FT-ICR-Experiment (FT-ICR = Fourier-Transform-Ionencyclotronresonanz)^[17] langsam mit H₂O unter Erzeugung von FeOH⁺ und CH₄ [Gl. (a)], bei längeren Reaktionszeiten auch zu Addukten wie [Fe(OH)(H₂O)_{*n*}]⁺ (*n* = 1, 2). Angeregte Zustände von [FeCH₃]⁺ dürften bei dieser Reaktion [Gl. (a) und (b)] keine Rolle spielen, da eine Variation der Partialdrucke von H₂O und Ar wie auch Experimente bei verschiedenen „Trapping“- und Relaxationszeiten die Befunde nicht veränderten. Für die O-H-Aktivierung [Gl. (a)] wurde eine Geschwindigkeitskonstante *k* = 6(±1) × 10⁻¹² cm³ Moleküle⁻¹ s⁻¹ erhalten^[24], wobei die Reaktion schwach exotherm ist (Δ*H*_{*r*}⁰ = -6 kcal mol⁻¹^[25]). Da die Effizienz (*k*_{prod}/*k*_{coll}) der Bildung von FeOH⁺ allerdings nur 0.3% der Kollisionsrate (*k*_{ADO}(H₂O) = 1.9 × 10⁻⁹ cm³ Moleküle⁻¹ s⁻¹^[26]) beträgt, muß die Reaktion eine beträchtliche Aktivierungsenergie erfordern. Aus den Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen (a) und (c) erhalten wir bei Verwendung von D₂O einen kinetischen Isotopeneffekt *k*_H/*k*_D ≥ 20^[27].



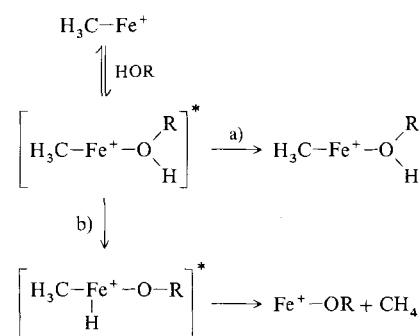
Bei der Reaktion von [FeCH₃]⁺ mit CH₃OH [Gl. (e)] wird, wie die Umsetzung mit CH₃OD [Gl. (f)] bestätigt, ausschließlich die O-H-Bindung von Methanol aktiviert. Die bei längeren Reaktionszeiten eintretende Bildung von CH₂O [Gl. (g)] ist typisch für [FeOCH₃]⁺^[28]. [FeOCH₃]⁺ entsteht aus CH₃OH und [FeCH₃]⁺ mit *k* = 4(±0.8) × 10⁻¹⁰ cm³ Moleküle⁻¹ s⁻¹, die Effizienz beträgt 25%

(*k*_{ADO}(CH₃OH) = 1.7 × 10⁻⁹ cm³ Moleküle⁻¹ s⁻¹^[26]), und Reaktion (f) zeigt einen kinetischen Isotopeneffekt *k*_H/*k*_D = 15 ± 3.



(X = H, D)

Wir vermuten, daß sowohl H₂O als auch CH₃OH mit [FeCH₃]⁺ nach demselben Mechanismus reagieren (Schema 1), dessen erster Schritt die durch Coulomb-Wechselwirkung begünstigte Anlagerung der dipolaren Moleküle H₂O oder CH₃OH an [FeCH₃]⁺ ist. Die Beobachtung der Addukt-Ionen [H₃CFe(OR)]⁺ (X = H, D) stützt diese Annahme. Die ungewöhnlich großen kinetischen Isotopeneffekte und die relativ geringe Effizienz der Produktbildung weisen auf eine kinetische Barriere beim Bruch der O-X-Bindung hin (X = H, D). Ein Mehrzentren-Übergangszustand



Schema 1. Mechanismus für die Aktivierung von O-H-Bindungen durch [FeCH₃]⁺ (R = H, CH₃). a) Relaxation bei der Kollision mit Argonatomen (R = H), b) Reaktion verläuft langsam.

ist weniger wahrscheinlich, da hierfür deutlich kleinere Isotopeneffekte zu erwarten wären^[29]. Statt dessen schlagen wir vor, daß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt dem Transfer [H₃CFe(ROH)]⁺ → [H₃CFe(H)OR]⁺ entspricht (Schema 1; R = H, CH₃). Die direkte Wasserstoffübertragung von der OH-Gruppe zum Kohlenstoffatom der Methylgruppe in [FeCH₃]⁺ kann zwar nicht völlig ausgeschlossen werden, ist aber wenig wahrscheinlich^[30]. Ein solcher Mechanismus sollte sich dadurch auszeichnen, daß die Distanz zwischen dem Wasserstoff-Donor und -Acceptor die Geschwindigkeit beeinflusst. Ob aber die um zwei Größenordnungen schneller verlaufende Aktivierung der O-H-Bindung von CH₃OH im Vergleich zu H₂O durch sterische Effekte dieser Art verursacht wird, ist kaum wahrscheinlich; eher kommen hierfür die sich um 15 kcal mol⁻¹ unterscheidenden Bindungsenergien^[25] der O-H-Bindungen in beiden Substraten in Frage.

Daß die O-H-Aktivierung von Methanol und Wasser besser durch eine oxidative Addition (Schema 1) zu beschreiben ist, folgt auch aus dem Vergleich der Geschwindigkeiten, mit denen [FeCH₃]⁺ und Fe(¹⁸OH)⁺ mit Wasser reagieren. Die Austauschreaktionen Fe(¹⁸OH)⁺ + H₂¹⁶O ⇌ Fe(¹⁶OH)⁺ + H₂¹⁸O verläuft nicht nur mit Kollisionsrate, sie ist auch um drei Zehnerpotenzen schneller als die Reaktion (a). Diese Ergebnisse weisen auf einen fundamentalen Wechsel des Reaktionsmechanismus hin, und wir schlagen vor, daß im Fe(OH)⁺-System keine oxidative Addition von

Eingegangen am 3. Dezember 1991 [Z 5047]