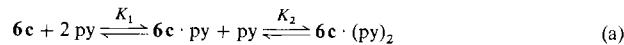


Für den Einfluß der X^5 -Substituenten auf die Geschwindigkeit der Reaktion der Ni-Komplexe mit O_2 gilt $CH_3 > Cl > H$. Ersetzt man die Protonen der Ethylenbrücke in **6c** durch Methylgruppen, wird die Reaktion wesentlich langsamer. Für den Einfluß des Lösungsmittels auf die Geschwindigkeit v gilt 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**/Pyridin 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 ($[\text{PPh}_3]_0 = [\text{6c}]_0$).

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%); $F_p = 147^\circ\text{C}$. $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.3$ (s, 18 H; $t\text{Bu}$), 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 $\text{Na}[\text{BH}_3(\text{CN})]$ 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%); $F_p = 137^\circ\text{C}$. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.4$ (s, 18 H; $t\text{Bu}$), 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 Einengen der Reaktionslösung fallen rote Kristalle von **6c** aus (70%); $F_p = 285^\circ\text{C}$ (Zers.). $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = 1.35$ (s, 18 H; $t\text{Bu}$), 2.1 (s, 6 H; CH_3), 2.5 (m, 4 H; CH_2), 2.95 (dd, $^2J(\text{H},\text{H}) = 12$ Hz, $^3J(\text{H},\text{H}) < 2$ Hz, 2 H; CH_2), 3.4 (br.s, 2 H; NH), 4.15 (ps t, $^2J(\text{H},\text{H}) = ^3J(\text{H},\text{H}) = 12$ 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 Einengen kristallisiert rotbraunes, mikrokristallines **5c** (84%); $F_p = 345^\circ\text{C}$ (Zers.). $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = 1.35$ (s, 18 H; $t\text{Bu}$), 2.15 (s, 6 H; CH_3), 2.5 (m, 1 H; CH_2), 2.7 (m, 1 H; CH_2), 3.0 (dd, $^2J(\text{H},\text{H}) = 12$ Hz, $^3J(\text{H},\text{H}) = 2.5$ Hz, 1 H; CH_2), 3.4 (m, 1 H; CH_2), 3.7 (br.s, 1 H; NH), 4.3 (ps t, $^2J(\text{H},\text{H}) = ^3J(\text{H},\text{H}) = 12$ Hz, 1 H; CH_2), 5.35 (t, $^3J(\text{H},\text{H}) = 4.5$ 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 ($5c^+$, 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] Gmelin *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*

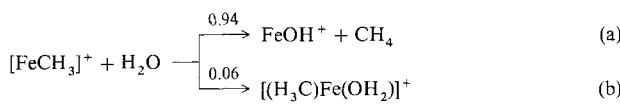
Professor Heinz Harnisch zum 65. Geburtstag gewidmet

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

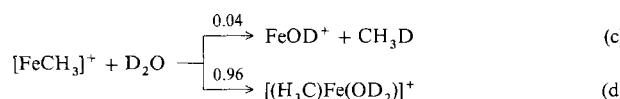
[*] Prof. Dr. H. Schwarz, Dipl.-Chem. D. Stöckigt, Dipl.-Chem. D. Schröder
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität
Straße des 17. Juni 135, W-1000 Berlin 12
O. Blum
Department of Organic Chemistry, The Weizmann Institute of Science
Rehovot 76100 (Israel)

[**] 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.

Methanol ist bisher kaum von Bedeutung^[11]. Berichtet wurde über die Bildung von Metallhydroxiden oder -methoxiden bei Reaktionen von H_2O bzw. CH_3OH mit „frühen“ Übergangsmetallen in Lösung^[11] oder Matrices^[2, 3], an Oberflächen^[14] oder durch Eisencluster^[15]. In der Gasphase aktivieren anionische Carbonyleisen- und -manganverbindungen^[6] oder auch $[\text{HCr}(\text{CO})_3]^-$ ^[17] H_2O recht leicht. Die Aktivierung der C-H-Bindung dominiert hingegen bei der Reaktion von CH_3OH mit $[\text{Mn}(\text{CO})_3]^-$ ^[18] oder $[\text{V}(\text{CO})_5]^-$ ^[9, 10]. Die oxophilen 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 Markierungsversuche 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 $[\text{FeO}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{OH}]^+$ ($n = 1-7$) in der Gasphase unimolekular Wasserstoff verlieren; Markierungsexperimente demonstrieren, daß hierbei die primäre OH-Funktion zum Aldehyd oxidiert wird^[15a]. Beim Fe^+ -vermittelten CH_4 -Verlust aus *o*-Methoxyphenol wird als Folge eines *ortho*-Effektes die phenolische O-H-Bindung gespalten^[15b]. Beispiele für eine O-H-Aktivierung von H_2O oder CH_3OH ^[16] durch kationische späte Übergangsmetallfragmente sind bisher nicht bekannt. Wir zeigen hier, daß diese Aktivierung mit $[\text{FeCH}_3]^+$ stattfindet und schlagen einen Mechanismus vor, der den experimentellen Befunden – und hier besonders den außerordentlich großen kinetischen Isotopeneffekten – gerecht wird.

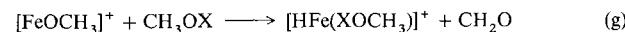


$[\text{FeCH}_3]^+$ reagiert in einem FT-ICR-Experiment (FT-ICR = Fourier-Transform-Ionencyclotronresonanz)^[17] langsam mit H_2O unter Erzeugung von FeOH^+ und CH_4 [Gl. (a)], bei längeren Reaktionszeiten auch zu Addukten wie $[\text{Fe(OH)}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$ ($n = 1, 2$). Angeregte Zustände von $[\text{FeCH}_3]^+$ dürften bei dieser Reaktion [Gl. (a) und (b)] keine Rolle spielen, da eine Variation der Partialdrucke von H_2O und Ar wie auch Experimente bei verschiedenen „Trapping“- und Relaxationszeiten die Befunde nicht veränderten. Für die O-H-Aktivierung [Gl. (a)] wurde eine Geschwindigkeitskonstante $k = 6(\pm 1) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ Moleküle}^{-1} \text{ s}^{-1}$ erhalten^[24], wobei die Reaktion schwach exotherm ist ($\Delta H_f^\circ = -6 \text{ kcal mol}^{-1}$ ^[25]). Da die Effizienz ($k_{\text{prod.}}/k_{\text{coll.}}$) der Bildung von FeOH^+ allerdings nur 0.3% der Kollisionsrate ($k_{\text{AD0}}(\text{H}_2\text{O}) = 1.9 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ Moleküle}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ^[26]) beträgt, muß die Reaktion eine beträchtliche Aktivierungsenergie erfordern. Aus den Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen (a) und (c) erhalten wir bei Verwendung von D_2O einen kinetischen Isotopeneffekt $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} \geq 20$ ^[27].



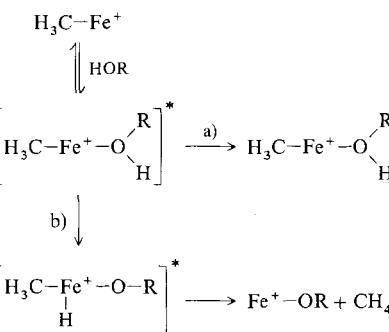
Bei der Reaktion von $[\text{FeCH}_3]^+$ mit CH_3OH [Gl. (e)] wird, wie die Umsetzung mit CH_3OD [Gl. (f)] bestätigt, ausschließlich die O-H-Bindung von Methanol aktiviert. Die bei längeren Reaktionszeiten eintretende Bildung von CH_2O [Gl. (g)] ist typisch für $[\text{FeOCH}_3]^+$ ^[28]. $[\text{FeOCH}_3]^+$ entsteht aus CH_3OH und $[\text{FeCH}_3]^+$ mit $k = 4(\pm 0.8) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ Moleküle}^{-1} \text{ s}^{-1}$, die Effizienz beträgt 25%

($k_{\text{AD0}}(\text{CH}_3\text{OH}) = 1.7 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ Moleküle}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ^[26]), und Reaktion (f) zeigt einen kinetischen Isotopeneffekt $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 15 \pm 3$.



(X = H, D)

Wir vermuten, daß sowohl H_2O als auch CH_3OH mit $[\text{FeCH}_3]^+$ nach demselben Mechanismus reagieren (Schema 1), dessen erster Schritt die durch Coulomb-Wechselwirkung begünstigte Anlagerung der dipolaren Moleküle H_2O oder CH_3OH an $[\text{FeCH}_3]^+$ ist. Die Beobachtung der Addukt-Ionen $[\text{H}_3\text{CFe}(\text{OX}_2)]^+$ (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 $[\text{FeCH}_3]^+$ (R = H, CH_3). 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 $[\text{H}_3\text{CFe}(\text{ROH})]^+ \rightarrow [\text{H}_3\text{CFe}(\text{H})\text{OR}]^+$ entspricht (Schema 1; R = H, CH_3). Die direkte Wasserstoffübertragung von der OH-Gruppe zum Kohlenstoffatom der Methylgruppe in $[\text{FeCH}_3]^+$ 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 schnellere Aktivierung der O-H-Bindung von CH_3OH im Vergleich zu H_2O 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 $[\text{FeCH}_3]^+$ und $\text{Fe}^{18}\text{OH}^+$ mit Wasser reagieren. Die Austauschreaktionen $\text{Fe}^{18}\text{OH}^+ + \text{H}_2^{16}\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}^{16}\text{OH}^+ + \text{H}_2^{18}\text{O}$ 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 $\text{Fe}(\text{OH})^+$ -System keine oxidative Addition von

H_2O an das Eisenatom stattfindet, sondern ein Wasserstoff-Transfer von H_2O zu dem einsamen Elektronenpaar des Sauerstoffatoms von $\text{Fe}(\text{OH})^+$ (Eigen-Mechanismus) erfolgt.

Eingegangen am 3. Dezember 1991 [Z 5047]

CAS-Registry-Nummern:

$[\text{FeCH}_3]^+$, 90143-29-6; H_2O , 7732-18-5; D_2O , 7789-20-0; CH_3OH , 67-56-1; CH_3OD , 4206-31-9.

- [1] Übersicht: H. E. Bryndza, W. Tam, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 1163; siehe auch: D. S. Glueck, L. J. N. Winslow, R. G. Bergman, *Organometallics* **1991**, *10*, 1462, zit. Lit.
- [2] a) J. W. Kauffman, R. H. Hauge, J. L. Margrave, *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 3541; b) S. C. Chang, R. H. Hauge, Z. H. Kafafi, J. L. Margrave, W. E. Billups, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7975.
- [3] M. Park, R. H. Hauge, Z. H. Kafafi, J. L. Margrave, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 1570.
- [4] J. B. Benziger, R. H. Madix, *J. Catal.* **1980**, *65*, 36, zit. Lit.
- [5] B. H. Weiller, P. S. Bechtold, E. K. Parks, L. G. Pobo, S. J. Riley, *J. Chem. Phys.* **1989**, *91*, 4714.
- [6] R. N. McDonald, A. K. Chowdhury, M. T. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3105.
- [7] K. R. Lane, R. R. Squires, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6403.
- [8] R. N. McDonald, M. T. Jones, *Organometallics* **1987**, *6*, 1991.
- [9] S. W. Buckner, S. L. VanOrden, *Organometallics* **1990**, *9*, 1093.
- [10] Für ähnliche Systeme wurde auch eine (O-H)-Aktivierung bei Methanol angenommen: J. Allison, S. W. McElvany, *Organometallics* **1986**, *5*, 416.
- [11] R. R. Squires, P. J. Marinelle, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4101.
- [12] K. Liu, J. M. Parson, *J. Chem. Phys.* **1978**, *68*, 1794.
- [13] H. Huang, R. W. Holman, M. L. Gross, *Organometallics* **1986**, *5*, 1857.
- [14] a) S. Karraß, T. Prüss, K. Eller, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 9018; b) T. Prüss, H. Schwarz, *Organometallics* **1989**, *8*, 2856; c) T. Prüss, J. Allison, H. Schwarz, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1991**, *107*, 553.
- [15] a) T. Prüss, H. Schwarz, *Helv. Chim. Acta* **1991**, *74*, 1739; b) A. Bjarnason, J. W. Taylor, J. A. Kinsinger, R. B. Cody, D. A. Weil, *Anal. Chem.* **1989**, *61*, 1889.
- [16] Die C-O-Spaltung in Methanol durch Fe^+ oder $[\text{Fe}(\text{CD}_3\text{OH})]^+$ ist endotherm (ca. 11 kcal mol^{-1}) und vermutlich auf angeregtes Fe^+ zurückzuführen: J. Allison, D. P. Ridge, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 4998.
- [17] Die FT-ICR-Maschine (Spectrospin CMS-47X) ist mit einer externen Ionenquelle [18] ausgestattet, und ihre Funktion wurde bereits im Detail beschrieben [19]. Fe^+ entsteht durch Laserdesorption/-absorption (LD/LA) [20] durch Bombardierung eines V2A-Stahltargets mit einem Nd:YAG-Laser (Spectron System, Fundamentalsfrequenz 1064 nm). Die Ionen werden aus der Quelle extrahiert und mit einem Transfersystem elektrischer Linsen in die eigentliche ICR-Zelle gebracht. Die externe Ionenquelle, das Transfersystem und die ICR-Zelle werden durch drei Turbomolekularpumpen differentiell gepumpt. Nach Abbremsen werden die Ionen in der ICR-Zelle im Feld eines supraleitenden Magneten (Oxford Instruments; maximale Feldstärke 7.05 T) gespeichert. Das Isotop $^{56}\text{Fe}^+$ wird durch Pulsfolgen (FERETS) [21] „isoliert“ und mit eingepulstem CH_3I zu $[\text{FeCH}_3]^+$ umgesetzt [22]. H_2O oder CH_3OH sind mit einem stationären Druck von $1-2 \times 10^{-8} \text{ mbar}$ vorhanden. Um möglicherweise in der LD/LA erzeugte angeregte Zustände von Fe^+ zu quenchern oder aus dem Transfer verbliebene kinetische Energie abzuführen, ist während des gesamten Experiments Argon als Puffergas zugegeben ($p \approx (0.2-1.5) \times 10^{-7} \text{ mbar}$). Um die Reaktion von $[\text{FeCH}_3]^+$ mit D_2O durchzuführen, wird die Zelle mit D_2O gespült ($p \approx 5 \times 10^{-7} \text{ mbar}$; ca. 6 h). Trotzdem konnte nicht das gesamte an den Metallwänden adsorbierte H_2O ausgetauscht werden. Aus dem Verhältnis der Adduktbildung für $[\text{H}_3\text{CFe}(\text{OH})]^+$ und $[\text{H}_3\text{CFe}(\text{OD}_2)]^+$ schätzen wir, daß noch ca. 8% Wasserstoff im Wasser vorhanden sind. Für die Experimente mit CH_3OD wurde der Restgehalt aus CH_3OH aus zwei Experimenten ermittelt: 1) Ionisierung von CH_3OX ($X = \text{H}, \text{D}$) in der ICR-Zelle bei niedrigen Ionisierungsenergien (15 eV) und 2) die Isotopenverteilung des Addukts $[\text{HFe}(\text{XOCH}_3)]^+$ nach langen Reaktionszeiten. Die für die absoluten Druckmessungen erforderlichen Parameter wurden [23] entnommen, und alle Funktionen des FT-ICR-Gerätes wurden durch ein Bruker-Aspect-3000-Minicomputer gesteuert.
- [18] a) P. Kofel, M. Allemann, H. Kellerhals, K. P. Wanczek, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1985**, *65*, 97; b) P. Kofel, M. Allemann, H. Kellerhals, K. P. Wanczek, *Adv. Mass Spectrom.* **1985**, *10*, 885.
- [19] a) K. Eller, H. Schwarz, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1989**, *93*, 243; b) K. Eller, W. Zummack, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 621; c) K. Eller, Dissertation, Technische Universität Berlin, D83, **1991**.
- [20] B. S. Freiser, *Talanta* **1985**, *32*, 697.
- [21] R. A. Forbes, F. M. Laukien, J. Wronka, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1988**, *83*, 23.
- [22] D. B. Jacobson, B. S. Freiser, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5876.
- [23] J. E. Bartmess, R. M. Georgiadis, *Vacuum* **1983**, *33*, 149.
- [24] Die Bildung des Adduktes $[\text{H}_3\text{CFe}(\text{OH}_2)]^+$ ist vermutlich auf Argon-vermittelte, druckabhängige Stoßstabilisierung zurückzuführen. Bei einem

Druck von $1 \times 10^{-7} \text{ mbar}$ beträgt die Geschwindigkeit ca. $1 \times 10^{-21} \text{ cm}^3 \text{Moleküle}^{-2} \text{s}^{-1}$. Allerdings kann auch radiative Assoziation nicht völlig ausgeschlossen werden.

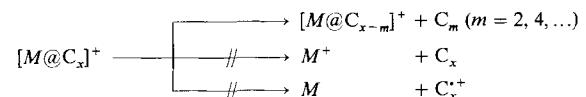
- [25] Thermochemische Daten: S. G. Lias, J. E. Bartmess, J. F. Liebman, J. L. Holmes, R. D. Levin, W. G. Mallard, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1988**, *17*, Suppl. 1.
- [26] Die ADO(average dipole orientation)-Kollisionsraten der Ion/Molekülreaktionen wurden berechnet nach: T. Su, M. T. Bowers, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* **1973**, *23*, 347.
- [27] Als Folge der langsamten Reaktion von $[\text{FeCH}_3]^+$ mit D_2O wurden der Druck von D_2O und Ar erhöht ($p = 1.5$ bzw. $3 \times 10^{-7} \text{ mbar}$). Dieses Experiment wird durch den Restgehalt von Wasserstoff in D_2O beeinflußt [17], und praktisch alles $\text{Fe}(\text{OH})^+$ ist auf diesen Anteil zurückzuführen. Aus diesem Grund entspricht der angegebene kinetische Isotopeneffekt einem unteren Wert. Auf eine entsprechende Korrektur der Verzweigungsverhältnisse für die Reaktion in (Gl. (c) und (d)) wurde verzichtet.
- [28] a) D. Schröder, H. Schwarz, unveröffentlicht; b) T. J. Carlin, L. Sallons, C. J. Cassidy, D. B. Jacobson, B. S. Freiser, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6320.
- [29] Als Beispiel mag die C-H-Aktivierung von Alkanen durch Übergangsmetall-Ionen gelten: P. A. M. von Koppen, J. Brodbelt-Lustig, M. T. Bowers, D. V. Dearden, J. L. Beauchamp, E. R. Fisher, P. B. Armentrout, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5663.
- [30] Ein Tunnelleffekt, dessen Energieabhängigkeit zu bestimmen wäre, könnte auch in Betracht gezogen werden: R. P. Bell, *The Tunnel Effect in Chemistry*, Chapman and Hall, New York, 1980, Kapitel 3 und 4.

Sequentieller Einbau von ^3He und ^4He in C_{60}^+ **

Von Thomas Weiske und Helmut Schwarz*

Professor Edward W. Schlag zum 60. Geburtstag gewidmet

Zur Herstellung endohedraler Fullerene-Komplexe oder -Addukte, bei denen sich ein Atom oder Molekül M im Innernraum des Hohlkörpers befindet^[11] und für die das Symbol $M@C_x$ vorgeschlagen wurde^[22], sind bisher zwei Wege beschritten worden: 1) Bei der Laser-Verdampfung von dotiertem Graphit werden im Zuge des Aufbaus der Fullerene zufällig an der Innenseite vorhandene Atome M eingeschlossen. Typische Beispiele sind $M@C_{60}$ ($M = \text{La}, \text{Ni}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$), $\text{La}@C_x$ ($x = 70, 74, 82$) oder auch das doppelt dotierte $\text{Y}_2@C_{82}$ ^[22, 23]. 2) In einem bimolekularen Hochenergiestoß penetrieren Atome M die Hülle der Fullerene. Aus dem Mechanismus des Stoßprozesses folgt, daß nur kleine inerte Atome eine Chance haben, in den Käfig geschossen zu werden, aus dem es für sie infolge hoher Barrieren kein Entrinnen gibt. In massenspektrometrischen Experimenten wurden bisher He, Ne und Ar in C_{60}^+ und C_{70}^+ eingebaut^[41], und kürzlich gelang auch die Erzeugung eines neutralen $\text{He}@C_{60}$ -Clusters durch Gasphasenreduktion des entsprechenden Radikalations^[51]. Gemeinsam ist allen endohedralen Addukten/Komplexen, daß bei intensiver Anregung unter Retention des eingebauten Atoms ein Schrumpfen des Käfigs („shrink-wrap“-Mechanismus^[61]) unter Verlust von C_2 oder multiplen Einheiten von C_2 stattfindet. Erst dann, wenn der Käfig zu klein geworden ist, um das „eingesperrte“ Atom zu umhüllen, platzt er bei weiterer Anregung auseinander (Schema 1).



Schema 1.

[*] Prof. Dr. H. Schwarz, Dr. T. Weiske
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität
Straße des 17. Juni 135, W-1000 Berlin 12

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Dr. Wolfgang Krätschmer, Heidelberg, danken wir für die Überlassung von C_{60} .