

Eingegangen am 3. Dezember 1991 [Z 5047]

- [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. Prüsse, K. Eller, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 9018; b) T. Prüsse, H. Schwarz, *Organometallics* **1989**, *8*, 2856; c) T. Prüsse, J. Allison, H. Schwarz, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1991**, *107*, 553.
- [15] a) T. Prüsse, 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  $\text{Fe}^+$  oder  $[\text{Fe}(\text{CD}_3\text{OH})]^+$  ist endotherm (ca.  $11 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) und vermutlich auf angeregtes  $\text{Fe}^+$  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].  $\text{Fe}^+$  entsteht durch Laserdesorption/-absorption (LD/LA) [20] durch Bombardierung eines V2A-Stahltargets mit einem Nd:YAG-Laser (Spectron System, Fundamentalfrequenz 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 eingestuemtem  $\text{CH}_3\text{I}$  zu  $[\text{FeCH}_3]^+$  umgesetzt [22].  $\text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{CH}_3\text{OH}$  sind mit einem stationären Druck von  $1-2 \times 10^{-8}$  mbar vorhanden. Um möglicherweise in der LD/LA erzeugte angeregte Zustände von  $\text{Fe}^+$  zu quenchern oder aus dem Transfer verbliebene kinetische Energie abzuführen, ist während des gesamten Experiments Argon als Puffergas zugegen ( $p \approx (0.2-1.5) \times 10^{-7}$  mbar). Um die Reaktion von  $[\text{FeCH}_3]^+$  mit  $\text{D}_2\text{O}$  durchzuführen, wird die Zelle mit  $\text{D}_2\text{O}$  gespült ( $p \approx 5 \times 10^{-7}$  mbar; ca. 6 h). Trotzdem konnte nicht das gesamte an den Metallwänden adsorbierte  $\text{H}_2\text{O}$  ausgetauscht werden. Aus dem Verhältnis der Adduktbildung für  $[\text{H}_3\text{CFe}(\text{OHD})]^+$  und  $[\text{H}_3\text{CFe}(\text{OD}_2)]^+$  schätzen wir, daß noch ca. 8% Wasserstoff im Wasser vorhanden sind. Für die Experimente mit  $\text{CH}_3\text{OD}$  wurde der Restgehalt aus  $\text{CH}_3\text{OH}$  aus zwei Experimenten ermittelt: 1) Ionisierung von  $\text{CH}_3\text{OX}$  ( $\text{X} = \text{H}, \text{D}$ ) 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, Hp. Kellerhals, K. P. Wanczek, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1985**, *65*, 97; b) P. Kofel, M. Allemann, Hp. 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

[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.

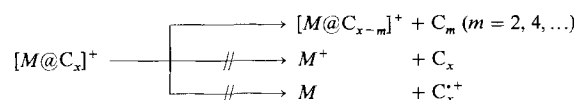
[27] Als Folge der langsamen Reaktion von  $[\text{FeCH}_3]^+$  mit  $\text{D}_2\text{O}$  wurden der Druck von  $\text{D}_2\text{O}$  und Ar erhöht ( $p \approx 1.5$  bzw.  $3 \times 10^{-7}$  mbar). Dieses Experiment wird durch den Restgehalt von Wasserstoff in  $\text{D}_2\text{O}$  beeinflusst [17], 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 Tunneleffekt, 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.

Zur Herstellung endohedraler Fulleren-Komplexe oder -Addukte, bei denen sich ein Atom oder Molekül  $M$  im Innenraum des Hohlkörpers befindet<sup>[1]</sup> und für die das Symbol  $M@C_x$  vorgeschlagen wurde<sup>[2]</sup>, 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  $M@C_{60}$  ( $M = \text{La, Ni, Na, K, Rb, Cs}$ ),  $\text{La}@C_x$  ( $x = 70, 74, 82$ ) oder auch das doppelt dotierte  $\text{Y}_2@C_{82}^{[2, 3]}$ . 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<sup>[4]</sup>, und kürzlich gelang auch die Erzeugung eines neutralen  $\text{He}@C_{60}$ -Clusters durch Gasphasenreduktion des entsprechenden Radikalkations<sup>[5]</sup>. Gemeinsam ist allen endohedralen Addukten/Komplexen, daß bei intensiver Anregung unter Retention des eingebauten Atoms ein Schrumpfen des Käfigs („shrink-wrap“-Mechanismus<sup>[6]</sup>) 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

Angew. Chem. 104 (1992) Nr. 5

© VCH Verlagsgesellschaft mbH, W-6940 Weinheim, 1992

0044-8249/92/0505-0639 \$ 3.50+.25/0

Wir berichten hier über den sequentiellen Einbau eines  $^3\text{He}$ - und eines  $^4\text{He}$ -Atoms in  $\text{C}_{60}^{+}$ [7]. Das Experiment wurde mit einem BEBE-Tandemmassenspektrometer (B magnetischer und E elektrischer Sektor)[8] realisiert. Technische Einzelheiten des Experiments mögen der die Neutralisation von  $[\text{He}@\text{C}_{60}]^{+}$  beschreibenden Arbeit[5] entnommen werden, da die dort angestellten Überlegungen auch für die hier diskutierte doppelte Penetration des  $\text{C}_{60}^{+}$ -Käfigs gelten.

Eine Mischung von  $\text{C}_{60}$  und  $\text{C}_{70}$  (> 90 %  $\text{C}_{60}$ ) wird in der Ionenquelle durch Erhitzen auf 550 °C verdampft und mit Elektronen ionisiert (70 eV). Zur Herstellung von  $[\text{He}@\text{C}_{60}]^{+}$  wird die Feldstärke des Magneten B1 so gewählt, daß ihn  $\text{C}_{60}^{+}$ -Ionen ( $m/z$  720) passieren können; der elektrische Sektor E1 hat eine Feldstärke, die Ionen mit einer kinetischen Energie  $E_K = 5000$  eV durchläßt. Da bei dem unelastischen Stoß von  $\text{C}_{60}^{+}$  mit  $^3\text{He}$  in der Stoßkammer zwischen B1 und E1 (Transmission,  $T = 40\%$ ) die kinetische Energie von  $\text{C}_{60}^{+}$  um die center-of-mass-Energie,  $E_{cm}$ , des Stoßkomplexes verringert wird ( $E_{cm} = 21$  eV für auf 5000 eV beschleunigte  $\text{C}_{60}^{+}$ -Ionen), wird die Beschleunigungsspannung um diesen Wert erhöht. Unter diesen Bedingungen passieren nur  $[\text{He}@\text{C}_{60}]^{+}$  ( $m/z$  723) und unelastisch gestreute  $^{12}\text{C}_{60}^{+}$ -Ionen den Sektor E1. Der Einbau eines weiteren Helium-Atoms erfolgt durch unelastische Stöße mit stationärem  $^4\text{He}$ -Gas in der zwischen E1 und B2 eingebauten Stoßkammer (40 %  $T$ ). Natürlich „reagieren“ hier auch die unelastisch gestreuten  $\text{C}_{60}^{+}$ -Ionen mit  $^4\text{He}$ . Die Produkt-Ionen der bimolekularen Reaktionen werden durch einen „linked scan“ von B2/E2 = konst.[9] registriert (Abb. 1).

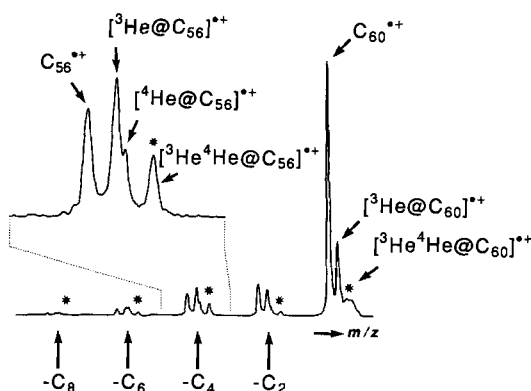
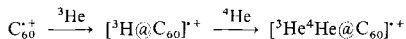


Abb. 1. Sequentieller Einbau von  $^3\text{He}$  und  $^4\text{He}$  in  $\text{C}_{60}^{+}$  durch bimolekulare Hochenergiestöße:



Die bei den Triplets mit einem Stern markierten Signale entsprechen dem Einbau von  $^3\text{He}$  und  $^4\text{He}$ .

Die „Triplet“-Struktur der  $\text{C}_x^{+}$ -Ionen ( $x = 60-52$ ) in Abbildung 1 mit den Massendifferenzen  $\Delta m = 3, 7$  beweist den konsekutiven Einbau der beiden Helium-Atome  $^3\text{He}$  und  $^4\text{He}$ [10]. Ferner belegt der Einschub in Abbildung 1, daß bei verbesserter Auflösung auch das Produkt der Reaktion von unelastisch gestreutem  $\text{C}_{60}^{+}$  mit  $^4\text{He}$  „sichtbar“ wird.

Mit dem hier beschriebenen Experiment wird ein Weg zum Aufbau endohedraler Fulleren-Addukte der allgemeinen Struktur  $\text{AB}@\text{C}_x$  aufgezeigt, dessen Realisierung im wesentlichen dadurch bestimmt wird, wie weit es gelingt, bei den Hochenergiestößen mit anderen Atomen die für optimale Wirkungsquerschnitte erforderlichen „Energiefenster“ zu finden.

Eingegangen am 25. Januar 1992 [Z 5149]

- [1] Theoretische Studien: a) A. Rosen, B. Wästberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8701; b) J. Cioslowski, *ibid.* **1991**, *113*, 4139; c) J. Cioslowski, E. D. Fleischmann, *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 3730; d) A. H. H. Chang, W. C. Ermler, R. M. Pitzer, *ibid.* **1991**, *94*, 5004; e) D. Bakewies, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3704; f) B. Wästberg, A. Rosen, *Phys. Scr.* **1991**, *44*, 276; g) J. Cioslowski, *Spectroscopic and Computational Studies of Inclusion Compounds*, Kluwer, Dordrecht, im Druck; h) P. P. Schmidt, B. I. Dunlap, C. I. White, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 10537.
- [2] Y. Chai, T. Guo, C. Jin, R. E. Haufler, L. P. C. Chibante, J. Fure, L. Wang, J. M. Alford, R. E. Smalley, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 7564.
- [3] a) J. R. Heath, S. C. O'Brien, Q. Zhang, Y. Lin, R. F. Curl, H. W. Kroto, F. K. Tittel, R. E. Smalley, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 7779; b) F. D. Weiss, J. C. Elkind, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *ibid.* **1988**, *110*, 4464; c) J. H. Weaver, Y. Chai, G. H. Kroll, C. Jin, T. P. O'Huo, R. E. Haufler, T. Guo, J. M. Alford, J. Conceicao, L. P. C. Chibante, A. Jain, G. Palmer, R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.*, eingereicht.
- [4] a) T. Weiske, D. K. Böhme, J. Hrušák, W. Krätschmer, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 898; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 884; b) T. Weiske, J. Hrušák, D. K. Böhme, H. Schwarz, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *186*, 459; c) T. Weiske, D. K. Böhme, H. Schwarz, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 8451; d) M. M. Ross, J. H. Callahan, *ibid.* **1991**, *95*, 5720; e) K. A. Caldwell, D. E. Giblin, C. S. Hsu, D. Cox, M. L. Gross, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8519; f) K. A. Caldwell, D. E. Giblin, M. L. Gross, *ibid.*, im Druck; g) E. E. B. Campbell, R. Ehrlich, A. Hielscher, J. M. A. Frazar, I. V. Hertel, *Z. Phys. D.*, im Druck; h) T. Weiske, J. Hrušák, D. K. Böhme, H. Schwarz, *Helv. Chim. Acta* **1992**, *75*, 79; i) R. C. Mowrey, M. M. Ross, J. H. Callahan, *J. Phys. Chem.*, im Druck; j) Z. Wan, J. F. Christian, S. C. Anderson, *ibid.*, im Druck; k) J. Hrušák, D. K. Böhme, T. Weiske, H. Schwarz, *Chem. Phys. Lett.*, im Druck.
- [5] T. Weiske, T. Wong, W. Krätschmer, J. K. Terlouw, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **1992**, *102*, 180; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 183.
- [6] a) R. F. Curl, R. E. Smalley, *Spekt. Wissensch.* **1991**, Nr. 12, S. 88; *Sci. Am.* **1991**, *265*, Nr. 4, S. 32; b) R. E. Smalley in *Large Carbon Clusters* [ACS Symp. Ser. 481 (Hrsg.: G. S. Hammond, V. J. Kuck)], Am. Chem. Soc., Washington, DC, **1992**, S. 141.
- [7] Den geringfügigen Einbau von zwei  $^4\text{He}$ -Atomen in  $\text{C}_{70}^{+}$  unter Mehrfachstoß-Bedingungen in einer Kollisionszelle beschrieben Gross et al. [4e].
- [8] a) R. Srinivas, D. Sülzle, T. Weiske, H. Schwarz, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1991**, *107*, 369; b) R. Srinivas, D. Sülzle, W. Koch, C. H. DePuy, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5970.
- [9] a) C. G. Macdonald, M. J. Lacey, *Org. Mass Spectrom.* **1984**, *19*, 55; b) J. R. Chapman, *Practical Organic Mass Spectrometry*, Wiley, Chichester, **1985**, Kapitel 6.
- [10] Die umgekehrte Sequenz, Einbau von zunächst  $^4\text{He}$  und dann von  $^3\text{He}$ , haben wir ebenfalls realisiert ( $\text{C}_x^{+}$ -Triplets mit  $\Delta m = 4, 7$ ). Angesichts der Energetik der unelastischen Stöße [4f,i,j] überraschte es nicht zu beobachten, daß die relativen Intensitätsverhältnisse für die Erzeugung von  $[\text{He}^4\text{He}@\text{C}_x]^{+}$  verschieden sind von denen für  $[\text{He}^3@\text{C}_x]^{+}$  ( $x = 60-52$ ). Analoge Überlegungen gelten auch für die Erzeugung von  $[\text{He}_2@\text{C}_x]^{+}$ -Triplets mit  $\Delta m = 4, 8$ .

## Diastereoselektive Komplexierung vorübergehend chiral modifizierter Liganden: enantioselektive Herstellung und Konfigurationszuordnung synthetisch wertvoller $\eta^6$ -Tricarbonylchrom-1-tetralonderivate\*\*

Von Hans-Günther Schmalz\*, Birgitta Millies, Jan W. Bats und Gerd Dürner

Professor Gerhard Quinkert zum 65. Geburtstag gewidmet

Chirale Übergangsmetallkomplexe achiraler  $\pi$ -Liganden eröffnen als Synthesebausteine neue Strategien zur Totalsynthese biologisch aktiver Verbindungen. Falls dabei unter dem Einfluß der chiralen Metallkomplexsubstruktur neue, bleibende Chiralitätszentren (diastereoselektiv) erzeugt wer-

[\*] Dr. H.-G. Schmalz, Dipl.-Chem. B. Millies, Dr. J. W. Bats, Dr. G. Dürner Institut für Organische Chemie der Universität Niederurseler Hang, W-6000 Frankfurt/Main 50

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und vom Bundesministerium für Forschung und Technologie (Projekt 0318801 B, „gezielte Synthese biologisch aktiver Moleküle“) gefördert. Wir danken Herrn Prof. Dr. G. Quinkert, Frankfurt, für Unterstützung.