

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, 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

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.

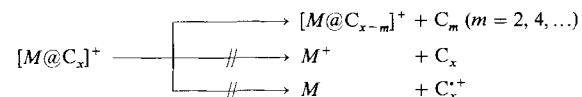
- [25] Thermochemische Daten: S. G. Lias, J. E. Bartmess, J. F. Liebman, J. L. Holmes, R. D. Levin, W. G. Mallard, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1988**, *17*, Suppl. 1.
- [26] Die ADO(average dipole orientation)-Kollisionsraten der Ion/Molekülreaktionen wurden berechnet nach: T. Su, M. T. Bowers, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* **1973**, *23*, 347.
- [27] Als Folge der langsamen 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, 31]. 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} .

Wir berichten hier über den sequentiellen Einbau eines ^3He - und eines ^4He -Atoms in C_{60}^{+} ^[17]. Das Experiment wurde mit einem BEBE-Tandemmassenspektrometer (B magnetischer und E elektrischer Sektor)^[18] realisiert. Technische Einzelheiten des Experiments mögen der die Neutralisation von $[\text{He}@\text{C}_{60}]^{+}$ beschreibenden Arbeit^[15] entnommen werden, da die dort angestellten Überlegungen auch für die hier diskutierte doppelte Penetration des C_{60}^{+} -Käfigs gelten.

Eine Mischung von C_{60} und C_{70} ($> 90\%$ C_{60}) wird in der Ionenquelle durch Erhitzen auf 550°C verdampft und mit Elektronen ionisiert (70 eV). Zur Herstellung von $[^3\text{He}@\text{C}_{60}]^{+}$ wird die Feldstärke des Magneten B1 so gewählt, daß ihn 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 C_{60}^{+} mit ^3He in der Stoßkammer zwischen B1 und E1 (Transmission, $T = 40\%$) die kinetische Energie von C_{60}^{+} um die center-of-mass-Energie, E_{cm} , des Stoßkomplexes verringert wird ($E_{cm} = 21$ eV für auf 5000 eV beschleunigte C_{60}^{+} -Ionen), wird die Beschleunigungsspannung um diesen Wert erhöht. Unter diesen Bedingungen passieren nur $[^3\text{He}@\text{C}_{60}]^{+}$ (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 ^4He -Gas in der zwischen E1 und B2 eingebauten Stoßkammer (40% T). Natürlich „reagieren“ hier auch die unelastisch gestreuten C_{60}^{+} -Ionen mit ^4He . Die Produkt-Ionen der bimolekularen Reaktionen werden durch einen „linked scan“ von B2/E2 = konst.^[19] registriert (Abb. 1).

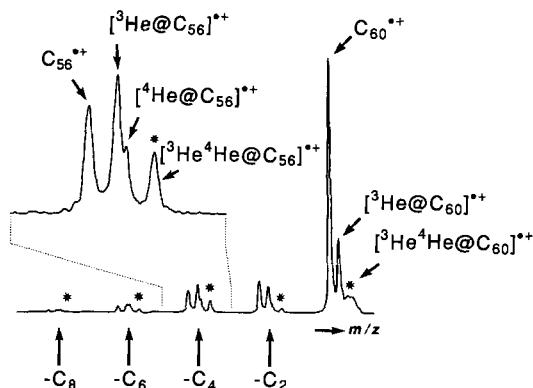
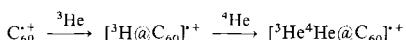


Abb. 1. Sequentieller Einbau von ^3He und ^4He in C_{60}^{+} durch bimolekulare Hochenergiestöße:



Die bei den Triplets mit einem Stern markierten Signale entsprechen dem Einbau von ^3He und ^4He .

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

Mit dem hier beschriebenen Experiment wird ein Weg zum Aufbau endohedrales Fullerene-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. Ciosowski, *ibid.* **1991**, *113*, 4139; c) J. Ciosowski, 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. Ciosowski, *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. Haufner, 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. Ohuo, R. E. Haufner, 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, Spektr. 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 ^4He -Atomen in 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 ^4He und dann von ^3He , haben wir ebenfalls realisiert (C_{60}^{+} -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 $[^4\text{He}^3\text{He}@\text{C}_x]^{+}$ verschieden sind von denen für $[^3\text{He}^4\text{He}@\text{C}_x]^{+}$ ($x = 60-52$). Analoge Überlegungen gelten auch für die Erzeugung von $[^4\text{He}_2@\text{C}_x]^{+}$ -Triplets mit $\Delta m = 4, 8$.

Diastereoselektive Komplexbildung vorübergehend chiral modifizierter Liganden: enantioselektive Herstellung und Konfigurationszuordnung synthetisch wertvoller η^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 π -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.