

$$E_A = 2.14 \text{ eV } (a_{1g}^0 e_g^4 \rightarrow a_{1g}^1 e_g^4) \text{ und } E_A = 2.33 \text{ eV } (a_{1g}^1 e_g^2 \rightarrow a_{1g}^2 e_g^2)$$

Obwohl die berechneten Al-Al-Abstände zwischen 258 und 289 pm variieren (Tabelle 1 und 2), liegen die mittleren Al-Al-Abstände in allen betrachteten Fällen bei  $271 \pm 3$  pm und damit in dem Bereich, der auch für AlX-Tetramere typisch ist<sup>[10]</sup>.

Die  $D_{3d}$ -Symmetrie eines  $[\text{AlR}]_6^-$ -Anions erscheint auch im Vergleich zu den Bindungsverhältnissen in  $[\text{nBu}_4\text{N}][\text{BI}]_6^{7,8]}$  plausibel. Dessen (zwei kristallographisch verschiedene) Anionen ( $C_i$ -Symmetrie) zeigen innerhalb der Dreiecke B1,B2,B3 und B4,B5,B6 (Numerierung analog Abb. 2) deutlich längere B-B-Bindungen (175–191 pm) als zwischen diesen Dreiecken (165–170 pm). Somit liefert die verzerrte  $D_{3d}$ -Symmetrie der  $[\text{BI}]_6^-$ -Einheit – in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der quantenchemischen Rechnungen an  $\text{I}^{3-}$  – ein zusätzliches Argument dafür, daß  $\text{Al}_6$ -Cluster mit  $D_{3d}$ -Struktur für die Hyperfeinstruktur des ESR-Spektrums verantwortlich sind.

### Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter Stickstoff durchgeführt. NMR-Spektren ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25°C): Joel-GSX-270-Spektrometer ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{27}\text{Al}$ ; TMS bzw. externes  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  als Standard).  $^7\text{Li}$ -NMR (Bruker-AC-200, externes  $\text{LiCl}/\text{D}_2\text{O}$  als Standard). ESR-Spektren wurden an einem Varian-E-Line(E101)-Spektrometer aufgenommen.

1: 6.6 mL einer Lösung von 2 mmol  $\text{AlCl}_3$  in Toluol/Diethylether (3:1) wurden bei  $-78^\circ\text{C}$  tropfenweise mit einer Lösung von 2.24 mmol  $t\text{BuLi}$  in 6 mL Pentan versetzt; nach 18 h wurde auf Raumtemperatur erwärmt, und nach weiteren 24 h wurde die dunkelrote Lösung filtriert und NMR-spektroskopisch untersucht. Eine analog hergestellte Lösung wurde mit 90 mg Na/K-Legierung (1:3) versetzt und 24 h bei  $+4^\circ\text{C}$  gerührt. Die entstandene, nochmals dunkler gewordene Lösung wurde wiederum filtriert. Eine Probe wurde im Vakuum vom Lösungsmittel befreit, in  $\text{C}_6\text{D}_6$  aufgenommen und für die ESR-spektroskopischen Untersuchungen verwendet. Die nach 24 h Reduktionszeit ermittelte Ausbeute an **1** kann ESR-spektroskopisch zu ca. 5% abgeschätzt werden (es wurden Relativmessungen mit dem Konzentrationsstandard 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-oxyl in  $\text{C}_6\text{D}_6$  durchgeführt).

Eingegangen am 11. November 1992,  
veränderte Fassung am 4. Mai 1993 [Z 5675]

- [1] W. H. Knoch, H. C. Miller, J. C. Sauer, J. H. Balthis, Y. T. Chia, E. L. Muetterties, *Inorg. Chem.* **1964**, 3, 159.
- [2] E. H. Wong, R. M. Kabbani, *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 451.
- [3] R. M. Kabbani, E. H. Wong, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1978**, 462.
- [4]  $[\text{BCl}]_2^{2-}$  und  $[\text{BCl}]_2^{2-}$  lassen sich elektrochemisch zu stabilen Radikalanionen oxidieren ( $[\text{BCl}]_2^-$ : [2],  $[\text{BCl}]_2^{\cdot-}$ : E. H. Wong, M. G. Gatter, R. M. Kabbani, *Inorg. Chim. Acta* **1982**, 57, 25).
- [5] W. Hiller, K.-W. Klinkhammer, W. Uhl, J. Wagner, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 182; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 179.
- [6] In der Borchemie sind  $[\text{BrBu}]_6$ , (S. L. Emery, J. A. Morrison, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 6790),  $[\text{BrBu}]_4$  (T. Mennekes, P. Paetzold, R. Boese, D. Bläser, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 199; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 173; T. Davan, J. A. Morrison, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 250) und  $[\text{BrBu}]_4^-$  bekannt; letzteres wurde ESR-spektroskopisch charakterisiert (H. Klusik, A. Berndt, *J. Organomet. Chem.* **1982**, 234, C17).
- [7] A. Heinrich, H.-L. Keller, W. Preetz, *Z. Naturforsch. B* **1990**, 45, 184.
- [8] Auch die oktaedrischen Clusteranionen  $[\text{BX}]_6^-$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) konnten vor kurzem charakterisiert werden (J. Thesing, J. Baurmeister, W. Preetz, D. Thiery, H. G. von Schnering, *Z. Naturforsch. B* **1991**, 46, 800 und [7]).
- [9] C. Dohmeier, C. Robl, M. Tacke, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 594; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 564.
- [10] Strukturen und spektroskopische Eigenschaften von  $[(\text{AlCP})_6]$  (a) und  $[(\text{Al}(\text{Si}(\text{Bu})_3)_4)]_4$  (b) wurden theoretisch berechnet: (a): R. Ahlrichs, M. Ehrig, H. Horn, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, 183, 227; (a) + (b): J. Gauss, U. Schneider, R. Ahlrichs, C. Dohmeier, H. Schnöckel, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 2402; (b): U. Schneider, R. Ahlrichs, H. Horn, A. Schäfer, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 327; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 353. Der Nachweis dieser Verbindungen gelang spektroskopisch.
- [11] M. Tacke, H. Schnöckel, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 2895.
- [12]  $^1\text{H}$ :  $\delta = 1.21(\text{s})$ ,  $^{13}\text{C}$ :  $\delta = 30.5$ ,  $^{27}\text{Al}$ :  $\delta = 160$  ( $\omega_{1/2} = 3000$  Hz). Signale bei  $^1\text{H}$ :  $\delta = 0.69(\text{t})$ ,  $3.52(\text{q})$ ;  $^{13}\text{C}$ :  $\delta = 13.3, 67.8$  und  $^7\text{Li}$ :  $\delta = -0.4$  ordnen wir nicht abgetrenntem  $\text{LiCl} \cdot (\text{OEt})_2$ , zu (Verhältnis  $\text{OEt}_2$  zu  $t\text{Bu}$  1:2.5).
- [13] Die filtrierte Lösung wurde mit  $\text{HCl}_{\text{halbkonz}}$  protolysiert und die entstandene  $\text{H}_2$ -Menge  $(\text{Al}^+ + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Al}^{3+} + \text{H}_2)$  mit dem Gesamtaluminiumgehalt korreliert. Die mittlere Oxidationsstufe für Al ergibt sich zu  $1 \pm 0.3$ .
- [14] M. Mocker, H. Schnöckel, unveröffentlichte Ergebnisse.

- [15] In diesem Fall wirken möglicherweise subvalente Al-Br-Spezies als Reduktionsmittel.
- [16] Aus den NMR-Spektren [12] ist für das aus  $\text{AlCl}_3$  und  $t\text{BuLi}$  gebildete Primärprodukt eine sehr symmetrische Struktur abzuleiten. Wir halten die Bildung des Hexamers **1** gemäß Gleichung (a) für plausibel, denn die aus den quantenchemischen Rechnungen resultierende hohe Al-Al-Bindungsenergie in alkylierten Aluminiumclustern (siehe auch [10]) hat zur Folge, daß Oligomere  $[(\text{AlR})_n]$  mit  $n < 6$  gegenüber dem Hexamer energetisch benachteiligt sind, während die Spaltung größerer Cluster unter den gegebenen experimentellen Bedingungen sehr unwahrscheinlich ist. Außerdem gibt es weder im ESR- noch in den NMR-Spektren Hinweise auf Radikalanionen oder Dianionen, die nach Reduktion anderer Oligomere zu erwarten wären.
- [17] Die Berechnungen wurden mit dem Programm TURBOMOLE (R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, 162, 165) auf IBM-RISC-6000-Workstations durchgeführt. Die offensichtlichen Moleküle wurden nach dem RHF-Formalismus behandelt (C (C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.* **1960**, 32, 179). Basissätze: Al:  $(10s7p)/[4s3p] + d$  ( $\eta = 0.30$ ); C (quartär):  $(7s4p)/[3s2p] + d$  ( $\eta = 0.80$ ), C (primär):  $(6s3p)/[2s1p]$ ; H:  $(3s)/[1s]$ . Die ersten beiden Basissätze wurden am Atom und die beiden letzten am Neopentan vollständig energieoptimiert (A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, 97, 2571).
- [18] Für die Modellverbindung  $[(\text{AlMe})_6]$  wurde durch eine SCF-Kraftkonstantenrechnung die erhaltene Struktur als lokales Minimum verifiziert.
- [19] Für die energetisch relativ hochliegenden Zustände  $^3E_g$  ( $a_{1g}^1 e_g^2$ ) und  $^2E_g$  ( $a_{1g}^2 e_g^2$ ) ist anzumerken, daß nach dem Jahn-Teller-Theorem eine weitere Symmetrierniedrigung zu erwarten ist, die zu nicht-äquivalenten Al-Atomen führt.
- [20] Eine Mulliken-Populationsanalyse zeigt, daß die Elektronen in den hochliegenden  $a_{1g}$ - und  $e_g$ -Orbitalen zu mehr als 99% auf den  $\text{Al}_6$ -Käfig lokalisiert sind.
- [21] Die Einbeziehung der Korrelationsenergie im Rahmen der Störungsrechnung 2. Ordnung (MP2) erhöht bei der Modellverbindung  $[(\text{AlMe})_6]$  die Stabilisierung von  $540 \text{ kJ mol}^{-1}$  um  $320 \text{ kJ mol}^{-1}$  auf  $860 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Das entspricht den Verhältnissen in den AlX-Tetrameren, wo MP2 eine Stabilisierung von  $50 \text{ kJ pro mol AlX}$  liefert.
- [22] Durch die Vernachlässigung der Orbitalrelaxation überschätzt Koopmanns' Theorem die Elektronenaffinität systematisch.

## Gekoppelte Aktivierung von molekularem Sauerstoff sowie von C-H- und C-C-Bindungen in Gasphasenreaktionen von $\text{O}_2$ mit $[\text{M}(\text{C}_2\text{H}_4)]^+$ ( $\text{M} = \text{Sc} - \text{Zn}$ )\*\*

Von Detlef Schröder und Helmut Schwarz\*

Professor Rudolf Zahradnik gewidmet

In biologischen Systemen sind Eisenverbindungen essentiell für Transport, Speicherung und Aktivierung von molekularem Sauerstoff<sup>[1]</sup>; Eisen enthaltende Proteine, wie Cytochrome oder Ferredoxine, sind von besonderer Bedeutung in zahlreichen Redoxprozessen einschließlich der Aktivierung von C-H- und C-C-Bindungen<sup>[2]</sup>. In der Effizienz und Vielseitigkeit biologisch wichtiger Oxidationsreaktionen stehen den Eisenverbindungen nur noch Kupferkomplexe nahe<sup>[3]</sup>. Es stellt sich die Frage, ob die außergewöhnliche Rolle dieser Elemente eine intrinsische Eigenschaft der Metalle ist oder ob die Reaktivität durch eine spezielle Ligandenumgebung im biologischen System bedingt wird. In Gasphasenexperimenten können modellhaft die Einflüsse von Liganden, Gegenionen, Solvathüllen, Aggregaten etc. weitgehend ausgeschaltet werden, und es läßt sich die spezifische Rolle eines Übergangsmetall-Kations  $\text{M}^+$  in der gekoppelten Aktivierung von molekularem Sauerstoff<sup>[4]</sup> und von C-H- und C-C-Bindungen experimentell untersuchen. Wir berichten hier

\* Prof. Dr. H. Schwarz, Dr. D. Schröder  
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität  
Straße des 17. Juni 135, D-10623 Berlin  
Telefax: Int. + 30/314-21102

\*\* Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Volkswagen-Stiftung und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

über Gasphasenreaktionen thermalisierter  $[M(C_2H_4)]^+$ -Komplexe ( $M=Sc-Zn$ ) mit molekularem Sauerstoff unter Einzelstoßbedingungen, wobei wir die Methode der Fourier-Transform-Ionen-Cyclotronresonanz (FT-ICR) angewendet haben<sup>[5, 6]</sup>.

Die Reaktivität der  $[M(C_2H_4)]^+$ -Komplexe gegenüber  $O_2$ <sup>[14]</sup> läßt sich anhand der Daten in Tabelle 1 in drei Klassen einteilen: 1) Die Komplexe der „späten“ Übergangsmetall-Ionen  $Co^+-Zn^+$  zeigen keinerlei Reaktion im Hinblick auf die Aktivierung von  $O_2$  oder  $C_2H_4$ . Das gleiche Verhal-

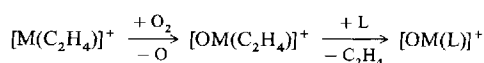
Tabelle 1. Reaktionseffizienz und Anteile der Reaktionsprodukte der Ion-Molekül-Reaktion von  $[M(C_2H_4)]^+$  mit  $O_2$  (Intensitäten sind auf 100 % normiert).

M	$k_R/k_{ADO}$ [a]	$M^+$	$MO^+$	$MOH^+$	$MO_2^+$	$OMOH^+$	$OM(C_2H_4)^+$
Sc	1.0		80	<1	15		5
Ti	1.0		55	<1	25	10	10
V [b]	1.0		40	<1	15	15	30
Cr	0.8				100		
Mn	0.01			10	90		
Fe [c]	1.0	20	10	40	<1		
Co	<0.002						
Ni	<0.002						
Cu	<0.002						
Zn	<0.002						

[a] Die Reaktionseffizienz ist definiert als das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten  $k_R$  zur Kollisionsrate  $k_{ADO}$  [Ref. 9, 15]. [b] Propen statt Ethylen-Komplex; siehe Text. [c] 30 % sind andere Produkte; siehe Text. Die bei langen Reaktionszeiten ( $> 10$  s) entstehenden  $M^+$ -Ionen sind sowohl auf eine unvollständige Thermalisierung von  $[Fe(C_2H_4)]^+$  als auch auf Reaktionen mit Restgasen zurückzuführen.

ten finden wir auch für die Reaktion von  $O_2$  mit  $C_2H_4^{+}$ ,  $C_2H_5^+$  bzw.  $[Na(C_2H_4)]^+$  und  $[Mg(C_2H_4)]^+$ . 2) Bei den Komplexen der „frühen“ Übergangsmetall-Ionen  $M^+=Sc^+-Mn^+$  findet ein Ligandenaustausch statt:  $[M(C_2H_4)]^+ + O_2 \rightarrow [M(O_2)]^+ + C_2H_4$ ; hieraus folgt, daß diese Metall-Ionen Sauerstoff stärker binden als Ethylen. 3) Für die Komplexe der Metall-Ionen  $Sc^+$ ,  $Ti^+$ ,  $V^+$  und  $Fe^+$  beobachten wir Produkte, die die Aktivierung von  $O_2$  belegen; die Produktbildung erfolgt praktisch mit Kollisionsraten. Aus dem Mangankomplex entsteht mit  $O_2$  wenig  $MnOH^+$ ; dieser Prozeß ist in seinen Einzelheiten noch nicht vollständig verstanden<sup>[14]</sup>. Da eine schnelle, effiziente Aktivierung von  $O_2$  nur bei den Komplexen  $[M(C_2H_4)]^+$  ( $M=Sc, Ti, V, Fe$ ) stattfindet, wird die Diskussion auf diese Systeme beschränkt.

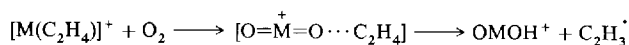
Bei den  $Sc^+$ ,  $Ti^+$ - und  $V^+$ -Komplexen läßt sich die Reaktivität leicht auf die hohe Oxophilie dieser Metall-Ionen zurückführen, die auch für die Bildung von  $MO^+$  aus  $O_2$  und dem entsprechenden „nackten“ Metall-Ion verantwortlich gemacht wurde<sup>[16]</sup>. Wir nehmen deshalb an, daß der Ethylen-Ligand bei der Reaktion von  $[M(C_2H_4)]^+$  mit  $O_2$  intakt bleibt. Diese Vermutung wird durch das Ergebnis eines Ligandenverdrängungsexperiments mit  $[OM(C_2H_4)]^+$  gestützt (Schema 1). Als Fazit stellen wir fest, daß bei den  $[M(C_2H_4)]^+$ -Komplexen der „frühen“ Übergangsmetall-Ionen  $Sc^+$ ,  $Ti^+$  und  $V^+$  die Produktbildung ausschließlich der günstigen Thermochemie der  $M^+-O$ -Bindung zu verdanken ist. Der organische Ligand wird in der Aktivierung von molekularem Sauerstoff nicht einbezogen.



Schema 1.  $M = Sc, Ti, V$ ;  $L = C_2D_4, H_2O, O_2$ .

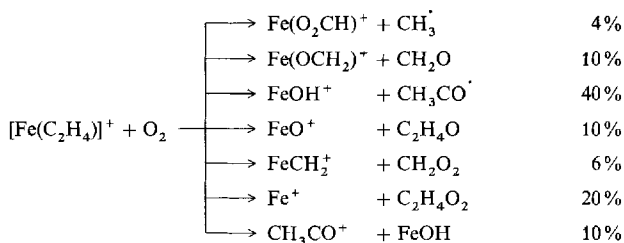
Die einzigen Produkte, die auf eine C-H-Aktivierung des Ethylens hinweisen, sind  $OMOH^+$  ( $M=Ti, V$ ). Sie könnten

nach dem in Schema 2 skizzierten H-Abstraktionsprozeß entstanden sein; eine Aktivierung der C-C-Bindung des Ethylens findet bei der Oxidation nicht statt. Daß bei der Reaktion von  $[V(C_3H_6)]^+$  mit  $O_2$  der Anteil an  $OV OH^+$  relativ hoch ist, folgt sicherlich aus dem Vorliegen eines Propen-Liganden, bei dem eine allylische C-H-Aktivierung begünstigt ist. Wir halten fest, daß das Verhalten der Olefin-Komplexe von  $Sc^+$ ,  $Ti^+$  und  $V^+$  gegenüber  $O_2$  mit dem der „nackten“ Metall-Ionen stark verwandt ist. Hinweise für eine gekoppelte Aktivierung von O-O-, C-H- und C-C-Bindungen existieren für diese Komplexe nicht.



Schema 2.  $M = Ti, V$ .

Eine Vielfalt von Oxidationsreaktionen zeichnet hingegen den  $[Fe(C_2H_4)]^+$ -Komplex aus (Schema 3). Nicht nur die Erzeugung von  $Fe^+$  verlangt, daß im Begegnungskomplex der  $C_2H_4$ -Ligand mit  $O_2$  reagiert hat, auch die Entstehung von  $CH_3CO^+$  und die von anderen Produkten spricht dafür. Daß sowohl C-H- als auch C-C-Aktivierung stattgefunden haben muß, folgt aus dem Nachweis von  $FeOH^+$ ,  $CH_3CO^+$ ,  $Fe(O_2CH)^+$ ,  $Fe(OCH_2)^+$  und  $FeCH_2^+$ . Obwohl das FT-ICR-Experiment den direkten Nachweis der neutralen Produkte einer Ion-Molekül-Reaktion nicht gestattet, folgt aus thermochemischen Betrachtungen wie der Entstehung von  $Fe(OCH_2)^+$ , daß bei der Erzeugung von „nacktem“  $Fe^+$  aus  $[Fe(C_2H_4)]^+$  und  $O_2$  unter symmetrischer Spaltung der C=C-Bindung zwei Formaldehydmoleküle gebildet werden. Offensichtlich kann Eisen in einzigartiger Weise drei wichtige Bindungen – O-H, C-H und C-C – zugleich aktivieren.



Schema 3.

Wenn man versucht, das singuläre Verhalten des  $[Fe(C_2H_4)]^+$ -Komplexes aus einfach zugänglichen Daten wie der Bindungsstärke der Metall-Ionen  $M^+$  zu  $C_2H_4$  oder  $O_2$  herzuleiten, dann scheitert man. Mit den in Tabelle 2 zusammengestellten Daten läßt sich die besondere Reaktivität nicht erklären, obwohl vermutet werden kann, daß bei der Reaktion von  $[Fe(C_2H_4)]^+$  mit  $O_2$  zufällig die Energiebi-

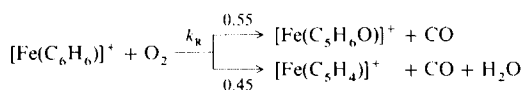
Tabelle 2. Einige ausgewählte Daten für  $MO^+$ ,  $[M(C_2H_4)]^+$ , und  $M^+$ .  $E_D$  = Bindungsdissoziationsenergie [a].

	$Sc^+$	$Ti^+$	$V^+$	$Cr^+$	$Mn^+$	$Fe^+$	$Co^+$	$Ni^+$	$Cu^+$
$E_D(M^+-O)$ [b]	159	161	131	85	57	81	64	45	82
$E_D(M^+-C_2H_4)$ [c]	35	55	50	33	–	34	37	37	>28
elektronischer Zustand von $[M(C_2H_4)]^+$ [d]	$^1A_1^+$	$^2A_1^+$	$^5A_1^+$	$^6A_1^+$	$^7A_1$	$^4B_2$	$^3A_2$	$^2A_1$	$^1A_1$
4s-Besetzung [d]	0.24	0.33	0.12	0.16	1.13	0.27	0.24	0.24	0.24

[a] In  $kcal\ mol^{-1}$ . [b] Aus Lit. [16]. [c] Aus Lit. [17]. [d] Aus Lit. [18]. [e] Ein Gutachter hat darauf hingewiesen, daß die in der Literatur angegebenen  $E_D$ -Werte für  $Ti^+-C_2H_4$  und  $V^+-C_2H_4$  zu hoch und auf die Nichtberücksichtigung angeregter Zustände zurückzuführen sind. Verlässlichere Daten entsprechen folgenden Werten:  $Ti^+-C_2H_4$  32,  $V^+-C_2H_4$  33  $kcal\ mol^{-1}$ .

lanz für das Brechen und Knüpfen von Bindungen zwischen  $\text{Fe}^+$  sowie Sauerstoff, Wasserstoff und Kohlenstoff vorliegt, um Intermediate aufzubauen, die energetisch vernünftig sind. Bei den elektronischen Faktoren ist es sicherlich nicht die in anderen Reaktionen oftmals entscheidende 4s-Besetzung, ist diese doch für  $\text{Fe}^+$  im Vergleich zu den übrigen Metall-Ionen nicht auffallend verschieden. Zu erwähnen ist allerdings, daß nur der  $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_4)]^+$ -Komplex nicht vom Grundzustand des „nackten“ Metall-Ions abgeleitet ist. Auf einer phänomenologischen Ebene könnte man geneigt sein, die Sonderstellung des  $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_4)]^+$ -Komplexes entweder dem leichten Wechsel von Oxidationsstufen beim Eisen zuzuschreiben oder sich mit der Feststellung zu begnügen, daß Eisen aufgrund seiner Stellung im Periodensystem keine Probleme mit halben oder komplett gefüllten d-Schalen hat und somit diverse Intermediate möglich sind. Obwohl ein solides Modell derzeit nicht existiert, kann nicht übersehen werden, daß den Eisenkomplexen in der Gasphase eine ähnlich zentrale Rolle zukommt wie bei vielen bedeutsamen Reaktionen in der kondensierten Phase. Somit darf vermutet werden, daß auch die einzigartige Rolle dieses Metalls in biochemischen Prozessen auf einer intrinsischen Eigenschaft beruht.

Es sollte erwähnt werden, daß die Reaktivität von Eisenkomplexen gegenüber molekularem Sauerstoff nicht auf  $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_4)]^+$  beschränkt ist. Wenn man durch den Ligandenaustausch  $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_4)]^+ + \text{C}_6\text{H}_6 \rightarrow [\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_6)]^+ + \text{C}_2\text{H}_4$  den  $\text{Fe}^+$ -Benzol-Komplex erzeugt, diesen thermalisiert und ihn anschließend mit  $\text{O}_2$  reagieren läßt, so finden ebenfalls diverse Oxidationsreaktionen statt (Schema 4)<sup>[19]</sup>.



Schema 4.  $k_{\text{R}} = 6,9 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$   
 $k_{\text{Aldo}} = 7,8 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$

Gegenwärtig werden Oxygenierungen von uns auf andere organische Liganden ausgedehnt, und es besteht kein Zweifel, daß weitere experimentelle und theoretische Untersuchungen<sup>[20]</sup> angebracht sind, um sowohl die mechanistischen Details als auch den wirklichen Ursprung der bemerkenswerten Fähigkeit von Eisen – die Kopplung von drei wichtigen Aktivierungsprozessen – zu verstehen.

Eingegangen am 22. Mai 1993 [Z 6098]

und mit einem System elektrischer Linsen und Potentiale in die eigentliche ICR-Zelle transferiert und dort im magnetischen Feld eines supraleitenden Magneten (Oxford Instruments, max. Feldstärke 7.05 Tesla) gespeichert. Das jeweils häufigste Isotop eines Metalls  $\text{M}^+$  wird durch FERETS [8] isoliert und durch Stöße mit Argon thermalisiert. Reaktantgase wurden über gepulste Ventile zugeführt, während Argon und Sauerstoff mit stationärem Druck von  $2 \cdot 10 \times 10^{-8}$  bzw.  $2 \cdot 20 \times 10^{-9}$  mbar vorliegen. Für die Ermittlung der absoluten Geschwindigkeitskonstanten  $k_{\text{R}}$  wurde die Druckmessung auf der Basis bekannter Geschwindigkeitskonstanten kalibriert [9, 10]. Der Fehler beträgt ca.  $\pm 25\%$  für  $k_{\text{R}} > 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Die  $[\text{M}(\text{C}_2\text{H}_4)]^+$ -Komplexe wurden je nach Metall auf drei Wegen erzeugt [5]: 1) Dehydrierung von Ethan ( $\text{M} = \text{Sc}, \text{Ti}$ ), 2) Methan-Abspaltung aus Propan ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}$ ) und 3) Dehydrohalogenierung von Ethylhalogeniden ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$ ). Leider ist keine dieser drei Methoden, und auch nicht eine direkte Assoziationsreaktion, geeignet, den  $[\text{V}(\text{C}_2\text{H}_4)]^+$ -Komplex in ausreichender Menge herzustellen. In Gegenwart von  $\text{C}_2\text{H}_4$  tritt vor allem eine schnelle Assoziation zu  $[\text{V}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]^+$  ein. Aus diesem Grund wurde statt des Komplexes  $[\text{V}(\text{C}_2\text{H}_4)]^+$  der Propen-Komplex [11] eingesetzt. Da einige der  $[\text{M}(\text{C}_2\text{H}_4)]^+$ -Komplexe mit dem „Restwasser“ einen Ligandenaustausch eingehen [12], wurden alle Reaktionen einem Doppeltest unter Verwendung von  $[\text{M}(\text{C}_2\text{D}_4)]^+$  und  $^{18}\text{O}_2$  unterworfen. Relevante thermochemische Daten wurden Lit. [13] entnommen.

- [7] 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.
- [8] R. A. Forbes, F. H. Laukien, J. Wronka, *Int. J. Mass. Spectrom. Ion Processes* **1988**, 83, 23.
- [9] Für weiterführende Literatur siehe: Y. Lin, D. P. Ridge, B. Munson, *Org. Mass Spectrom.* **1991**, 26, 550.
- [10] a) F. Nakao, *Vacuum* **1975**, 25, 431; b) J. E. Bartmess, R. M. Georgiadis, *ibid.* **1983**, 33, 149.
- [11] M. A. Tolbert, J. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 7509.
- [12] O. Blum, D. Stöckigt, D. Schröder, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 637; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 603.
- [13] a) S. G. Lias, J. E. Bartmess, J. F. Liebman, J. L. Holmes, R. D. Levin, W. G. Mallard, *J. Phys. Chem. Ref. Data Suppl.* **1988**, 17; b) K. R. Ervin, S. Gronert, S. E. Barlow, M. K. Gilles, A. G. Harrison, V. Bierbaum, C. H. DePuy, W. C. Lineberger, G. B. Ellison, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 5750.
- [14] Anionische Übergangsmetallkomplexe reagieren mit  $\text{O}_2$ . Für eine Übersicht siehe: R. R. Squires, *Chem. Rev.* **1987**, 87, 623.
- [15] T. Su, M. T. Bowers, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* **1973**, 12, 347.
- [16] H. Kang, J. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 5663, 7502.
- [17] M. Sodupe, C. W. Bauschlicher, Jr., S. R. Langhoff, H. Partridge, *J. Chem. Phys.* **1992**, 96, 2118 (Addendum 5670).
- [18] S. K. Loh, E. R. Fisher, R. H. Schultz, P. B. Armentrout, *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 3159.
- [19] a) D. Schröder, H. Schwarz, *Helv. Chim. Acta* **1992**, 75, 1281; b) D. Schröder, W. Zummack, H. Schwarz, *Organometallics* **1993**, 12, 1079.
- [20] Für jüngere theoretische Arbeiten zum Verständnis der Aktivierung von  $\text{O}_2$  siehe: a) P. K. Ross, E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 3246; b) K. A. Jorgensen, P. Swanström, *Acta Chem. Scand.* **1992**, 46, 82; c) R. S. Drago, *Coord. Chem. Rev.* **1992**, 117, 185.

- [1] a) *The Role of Metal Ions in the Chemistry and Biology of Oxygen* (Hrsg.: W. Bors, M. Saran), De Gruyter, Berlin, **1983**; b) H. Sund, V. Ullrich, *Biological Oxidations*, Springer, Berlin, **1983**; c) *The Role of Oxygen in Chemistry and Biochemistry* (Hrsg.: W. Ando, Y. Moka-Oka), Springer, Berlin **1988**; d) E. F. Elstner, *Der Sauerstoff: Biochemie, Biologie und Medizin*, Wissenschaftsverlag, Mannheim, **1990**; e) L. I. Simándi, *Dioxygen Activation and Homogenous Catalytic Oxidation*, Elsevier, Amsterdam, **1991**; f) D. T. Sawyer, *Oxygen Chemistry*, Oxford Univ. Press, New York, **1991**.

- [2] a) *Cytochrome P-450: Structure, Mechanism and Biochemistry* (Hrsg.: P. R. Ortiz de Montellano), Plenum, New York, **1986**; b) W. Kaim, B. Schwederski, *Bioanorganische Chemie*, Teubner, Stuttgart, **1991**; c) siehe auch: R. J. P. Williams, *Nature* **1993**, 343, 213.
- [3] a) G. T. Babcock, M. Wikström, *Nature* **1992**, 356, 301; b) siehe auch: N. P. Luneva, E. I. Knerelman, V. Y. Shafirovich, A. E. Shilov, *New. J. Chem.* **1989**, 13, 107.
- [4] D. Schröder, *Dissertation*, Nr. D83, Technische Universität Berlin, **1992**.
- [5] Für jüngere Übersichtsartikel siehe: a) B. S. Freiser, *Chemtracts Anal. Phys. Chem.* **1989**, 1, 65; b) K. Eller, H. Schwarz, *Chem. Rev.* **1991**, 91, 1121.
- [6] Die Experimente wurden mit einem Spectrospin CMS 47X FT-ICR-Massenspektrometer durchgeführt, dessen Details und Funktionsweise früher beschrieben worden sind [7]. Die Metall-Ionen wurden in einer externen Ionenquelle durch Laserdesorption/-ionisation (LD/LI) durch Bombardierung eines entsprechenden Metalltargets mit einem Nd:YAG-Laser (Spectron System, 1064 nm) erzeugt, aus der externen Quelle extrahiert

## Vitamin-D<sub>3</sub>-Synthesestudien: enantiospezifische Synthese des CD-Ring-Fragmentes von Vitamin D<sub>3</sub> \*\*

Von Martin C. Clasby, Donald Craig\* und Andrew Marsh

Die Entdeckung, daß 1 $\alpha$ ,25-Dihydroxyvitamin D<sub>3</sub> I, die hormonell wirksame Form von Vitamin D<sub>3</sub> 2<sup>[1]</sup>, die Differenzierung der Zellen induziert und Zellproliferation<sup>[2]</sup> unterdrückt, weckte neuerdings wieder das Interesse an diesem klassischen Syntheseobjekt<sup>[3]</sup>. Viele der bekannten Synthesewege für diese Klasse von Verbindungen verlaufen über die Kupplung von CD-Ring- und A-Ring-Fragmenten durch Olefinierungen (Julia-<sup>[4]</sup>) und Wadsworth-Emmons-Reaktio-

[\*] Dr. D. Craig, M. C. Clasby, A. Marsh  
 Department of Chemistry  
 Imperial College of Science, Technology and Medicine  
 GB-London SW72AY (Großbritannien)  
 Telefax: Int. + 71/589-3869

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom britischen Science and Engineering Research Council (SERC) (Stipendien für M. C. C. und A. M.) gefördert.