

Kupplung des selektiv deblockierten Peptidkonjugats **13** mit dem S-palmitoylierten Cystein zum vollständig funktionalisierten Lipopeptid **15**, das sowohl einen basenlabilen Palmitinsäurethioester als auch einen säurelabilen Farnesylthioether enthält, abgeschlossen.

Zusammenfassend haben wir eine Strategie für die enzymatische Abspaltung von Urethanschutzgruppen aus Peptiden und labilen Peptidkonjugaten entwickelt und ihre Leistungsfähigkeit anhand der ersten Synthese des empfindlichen N-Ras-Proteins **1** belegt. Mit Hilfe dieser Technik sollten nun weitere S-palmitoylierte und S-farnesylierte Peptidkonjugate zugänglich sein, die neue Wege für die Forschung in der bioorganischen Chemie und der Biologie eröffnen können.

Eingegangen am 16. Mai 1995 [Z 7993]

Stichworte: Bioorganische Chemie · Enzyme · Ras-Proteine · Schutzgruppen

- [1] Übersichten: a) S. E. Egan, R. A. Weinberg, *Nature* **1993**, *365*, 781; b) M. S. Boguski, F. McCormick, *ibid.* **1993**, *366*, 643; c) J. L. Bos, *Mutat. Res.* **1988**, *195*, 255.
 [2] Übersicht: A. Levitsky, *Eur. J. Biochem.* **1994**, *226*, 1.
 [3] Für Anwendungen S-farnesylierter Peptide siehe beispielsweise: a) M. D. Schaber, M. B. O'Hara, V. M. Garsky, S. D. Mosser, J. D. Bergstrom, S. L. Moores, M. S. Marshall, P. A. Friedman, R. A. F. Dixon, J. B. Gibbs, *J. Biol. Chem.* **1990**, *265*, 14701; b) S. L. Moores, M. D. Schaber, S. D. Mosser, E. Rands, M. B. O'Hara, V. M. Garsky, M. S. Marshall, D. L. Pompliano, J. B. Gibbs, *ibid.* **1991**, *266*, 14603; c) D. L. Pompliano, E. Rands, M. D. Schaber, S. D. Mosser, N. J. Anthony, J. B. Gibbs, *Biochemistry* **1992**, *31*, 3800; d) D. L. Pompliano, R. P. Gomez, N. J. Anthony, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7945.
 [4] W. A. Maltese, *FASEB J.* **1990**, *4*, 3319, zit. Lit.
 [5] H. Waldmann, P. Stöber, M. Schelhaas, unveröffentlicht.
 [6] Übersichten: a) H. Waldmann, D. Sebastian, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 911; b) H. Waldmann in *Enzyme Catalysis in Organic Synthesis – A Comprehensive Handbook, Vol. II* (Hrsg: K. Drauz, H. Waldmann), VCH, Weinheim, **1995**, S. 851.
 [7] a) H. Waldmann, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 1131; b) *Liebigs Ann. Chem.* **1988**, 1175.
 [8] a) C. Sambale, M.-R. Kula, *Appl. Biochem.* **1987**, *9*, 251; b) *J. Biotechnol.* **1988**, *7*, 49; c) E. Matsumura, T. Shin, S. Murao, M. Sakaguchi, T. Kawano, *Agric. Biol. Chem.* **1985**, *49*, 3643.
 [9] Dieses Prinzip wurde erfolgreich für die Entwicklung eines Prodrug-Konzepts angewendet: L. N. Jungheim, T. A. Shepherd, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1553.
 [10] Die AcOZ-Gruppe wurde bereits in der Peptidchemie eingesetzt (G. Le Corre, E. Guibé-Jampel, M. Wakselman, *Tetrahedron* **1978**, *34*, 3105). Sie kann nicht-enzymatisch durch Hydrazin, Na_2CO_3 oder $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NH}_3$ abgespalten werden. Diese Bedingungen können für die Synthese empfindlicher Peptidkonjugate wie dem N-Ras-Protein **1** jedoch nicht angewendet werden.
 [11] D. R. Bolin, I.-I. Sytu, F. Humiec, J. Meienhofer, *Int. J. Pept. Res.* **1989**, *33*, 353, zit. Lit.
 [12] H. Waldmann, A. Heuser, *Bioorg. Med. Chem.* **1994**, *2*, 477, zit. Lit.
 [13] a) H. Waldmann, H. Kunz, *Liebigs Ann. Chem.* **1983**, 1712; b) S. Friedrich-Bohnitschek, H. Waldmann, H. Kunz, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 751.
 [14] M. Liakopoulou-Kyriakides, *Phytochemistry* **1985**, *24*, 1593.

Coexistenz von Reaktivitäts-Selektivitäts-Prinzip und Linearer-Freier-Enthalpie-Beziehung: eine Diffusions-Uhr zur Bestimmung von Carbokationen-Reaktivitäten**

Michael Roth und Herbert Mayr*

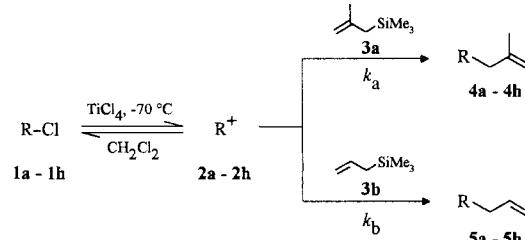
Professor Günter Schäfer zum 60. Geburtstag gewidmet

Für die Geschwindigkeit der Reaktionen von Carbokationen mit ungeladenen Nucleophilen gilt Gleichung (a), wobei Elektrophile durch den Elektrophilieparameter E und Nucleophile durch den Nucleophilieparameter N sowie den meistens nur wenig von 1 abweichenden Steigungsparameter s charakterisiert sind^[1]. Um die Stärke von Elektrophilen zu ermitteln, messen wir üblicherweise die Geschwindigkeit ($\lg k$) der Reaktion zwischen dem Elektrophil und Nucleophilen mit bekanntem s und N und errechnen dann den Elektrophilieparameter E nach Gleichung (a)^[2, 3]. Diese Methode ist allerdings nur bei gut

$$\lg k = s(N + E) \quad (a)$$

stabilisierten Carbokationen anwendbar, d. h. bei solchen, die in organischen Lösungsmitteln als Spezies mit Lebensdauern von mehr als einer Stunde herstellbar sind. Wir stellen nun eine allgemeine Methode zur Bestimmung von absoluten Geschwindigkeitskonstanten und von Elektrophilieparametern für kurzlebige Carbokationen vor. Sie beruht auf der Selektivität dieser Carbokationen, die durch chemische Ionisation aus geeigneten Vorstufen gebildet werden, und setzt nicht das Vorliegen bestimmter Chromophore voraus, wie dies beispielsweise bei der blitzphotolytischen Bildung von Carbokationen der Fall ist.

Wir stellen fest, daß die relative Reaktivität der Allylsilane **3a** und **3b** gegenüber den Benzhydrylchloriden **1a**–**e** (Schema 1), mit abnehmender Donorfähigkeit der Substituenten im



Schema 1.

Arylrest von 208 auf 2.6 sinkt (Tabelle 1). Die nach einer früher beschriebenen Vorschrift durchgeführten Konkurrenzexperimente^[4–6] ergaben vom Nucleophil-Verhältnis **3a**:**3b** unabhängige Konkurrenzkonstanten, deren Standardabweichung nur für **1a** 10 % überschritt (sehr großer und daher schwer zu bestimmender Wert). Die Übereinstimmung von Konkurrenzkonstanten und direkt gemessenen Geschwindigkeitskonstanten zeigt der Eintrag für **1c**: Beträgt k_a/k_b für das Bis(*p*-chlorophenyl)carbenium-Ion **2c** nach den Konkurrenzexperimenten 42.7 (Tabelle 1), so folgt aus den direkt gemessenen Geschwindigkeitskonstanten ($\text{CH}_3\text{CN}, 20^\circ\text{C}$) $k_a/k_b = 37$ ^[7]. Da diese Re-

[*] Prof. Dr. H. Mayr, Dipl.-Ing. M. Roth
 Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
 Petersenstraße 22, D-64287 Darmstadt
 Telefax: Int. + 6151/165591

[**] Wir danken der Bayer AG, Leverkusen, für finanzielle Unterstützung.

Tabelle 1. Relative Reaktivitäten von Carbokationen gegenüber Allylsilanen (CH_2Cl_2 , -70°C) sowie Elektrophilieparameter.

RCI		k_a/k_b	k_a/k_c	E
(<i>p</i> -MeC ₆ H ₄)PhCHCl	1a	208 \pm 32		4.33
Ph ₂ CHCl	1b	39.9 \pm 2.6		6.15
(<i>p</i> -ClC ₆ H ₄) ₂ CHCl	1c	42.7 \pm 3.8		5.95
(<i>m</i> -ClC ₆ H ₄)PhCHCl	1d	7.03 \pm 0.23		6.5–7.0
(<i>m</i> -ClC ₆ H ₄) ₂ CHCl	1e	2.61 \pm 0.20		7.0–7.5
	1f	2.41 \pm 0.25	140 \pm 13.5	7.50
	1g	1.10 \pm 0.10	8.31 \pm 3.61	8.5–9.0
	1h	1.85 \pm 0.12		8.0–8.5

aktionen keine Enthalpiebarriere aufweisen^[8], ist für den Vergleich dieser beiden Reaktivitätsverhältnisse eine Temperaturkorrektur unnötig. Die Abnahme der Konkurrenzkonstanten k_a/k_b mit zunehmender Reaktivität der Benzhydrylkationen ist im Einklang mit dem Reaktivitäts-Selektivitäts-Prinzip^[9–12] und im Widerspruch zu Gleichung (a), die für konkurrierende Nucleophile mit gleichem *s*-Parameter konstante Selektivitäten voraussagt.

Die Auflösung dieses scheinbaren Widerspruchs liefert Abbildung 1, in der die Ergebnisse aus direkten kinetischen Messungen und Konkurrenzexperimenten dargestellt sind. Man erkennt, daß die Selektivität erst dann merklich abnimmt, wenn

20 °C unterschiedliche hochreaktive ungeladene Nucleophile mit annähernd gleichen Geschwindigkeitskonstanten von $k = (2–4) \times 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ reagieren^[7], weshalb dieser Wert der Diffusionsgeschwindigkeitsgrenze entsprechen muß. Da Acetonitril und Dichlormethan bei 20 °C nahezu die gleichen Viskositäten aufweisen ($\eta_{\text{CH}_3\text{CN}} = 0.39 \text{ mPa s}$, $\eta_{\text{CH}_2\text{Cl}_2} = 0.43 \text{ mPa s}$), sind nach der Stokes-Einstein-Gleichung auch die Diffusionsgeschwindigkeiten in beiden Lösungsmitteln gleich groß. Die ähnliche Selektivität, die in CH_2Cl_2 für das Carbenium-Ion **2c** durch Konkurrenzexperimente bei 20 °C ($k_a/k_b = 32.0$) und -70°C ($k_a/k_b = 42.7$) bestimmt wurde, deutet darüber hinaus darauf hin, daß auf eine explizite Behandlung der Temperaturabhängigkeit verzichtet werden kann.

Damit ist es möglich, absolute Geschwindigkeitskonstanten für Reaktionen zu bestimmen, die nicht direkt verfolgt werden können. Im Gültigkeitsbereich von Gleichung (a), d.h. bei „langsam“ Reaktionen ist $k_a/k_b > 1000$. Bildet man hingegen das Alkylierung **2f** mit Titan(IV)chlorid aus dem Alkylchlorid **1f** in Gegenwart von **3a** und **3b**, so entstehen die Produkte **4f** und **5f**. Aus deren Verhältnis zueinander ermittelt man die Konkurrenzkonstante k_a/k_b zu 2.41, woraus hervorgeht, daß die raschere Reaktion (**2f** + **3a**) mit Diffusionsgeschwindigkeit abläuft. Bei der analogen Reaktion von **2f** mit **3a** und **3c** wurde $k_a/k_c = 140$ erhalten und mit dem Wert für die Diffusionsgeschwindigkeitsgrenze, $k_a \approx 3 \times 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, die Geschwindigkeitskonstante $k_c \approx 2.1 \times 10^7 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bestimmt. Da k_c damit noch in den linearen Bereich der Freien-Enthalpie-Beziehung fällt, läßt sich durch Einsetzen in Gleichung (a)

oder graphisch aus Abbildung 1 der Elektrophilie-Parameter $E(\mathbf{2f}) = 7.50$ bestimmen.

Analog wurde für das *tert*-Butylkation **2g** $k_a/k_c = 8.31$ und für das Prenylkation **2h** $k_a/k_b = 1.85$ ermittelt. Da sich keine dieser beiden Konkurrenzkonstanten auf eine Reaktion im linearen Bereich der Reaktivitätsbeziehungen bezieht, läßt sich für die entsprechenden Kationen aus Abbildung 1 nur ein Näherungswert für E entnehmen.

Das hier vorgestellte Verfahren entspricht im Prinzip Jencks' Azid-Uhr^[16–19], die darauf beruht, daß viele Carbokationen in wässriger Lösung mit dem Azid-Ion diffusionskontrolliert reagieren ($k \approx 5 \times 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$)^[20]. Daher wird bei der solvolytischen Bildung von Carbokationen in wässrigen Azid-Lösungen die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion des Carbokations mit Wasser aus dem Verhältnis von Alkanol zu Alkylazid errechnet. Da bei der Azid-Uhr nur ein Konkurrenzpaar vorliegt, ist ihre Einsetzbarkeit zur Bestimmung von Elektrophilieparametern begrenzt, und E -Parameter größer als 6.5 lassen sich damit nicht ermitteln, weil wegen des hohen Betrags von $k_{\text{H}_2\text{O}}$ der lineare Bereich der Freien-Enthalpie-Beziehung verlassen wird. Durch unsere früheren Arbeiten über die Reaktivität von π -Nucleophilen^[1] stehen heute für viele Reaktionspartner kinetische Befunde zur Verfügung, so daß für jedes beliebige Elektrophil geeignete Nucleophilpaare zur Bestimmung des Elektrophilieparameters E gewählt werden können.

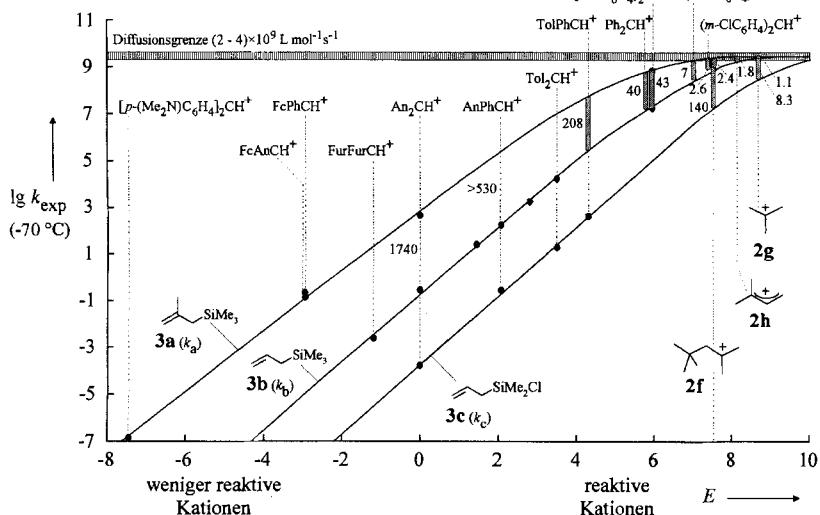


Abb. 1. Übergang zwischen Konstanten-Selektivitäts-Beziehungen und dem Reaktivitäts-Selektivitäts-Prinzip. An = *p*-MeOC₆H₄, Fc = Ferrocenyl, Fur = 2,3-Dihydrobenzofuran-5-yl, Tol = *p*-MeC₆H₄. Direkt gemessene Geschwindigkeitskonstanten sind durch Punkte, Ergebnisse aus Konkurrenzexperimenten durch schraffierte Balken gekennzeichnet.

die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion mit dem reaktiveren Partner des Konkurrenzpaars $10^8 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ übersteigt und sich der Diffusionsgeschwindigkeitsgrenze nähert^[13]. Durch Abbildung 1 wird nun die früher aus Untersuchungen relativer Reaktivitäten abgeleitete Schlußfolgerung eindeutig bewiesen, daß Konstante-Selektivitäts-Beziehungen und das Reaktivitäts-Selektivitäts-Prinzip in unterschiedlichen Reaktivitätsbereichen gültig sind^[14, 15].

Kinetische Untersuchungen von laserblitzphotolytisch gebildeten Carbokationen ergaben, daß in Acetonitril bei

Eingegangen am 13. Mai 1995 [Z 7984]
Stichworte: Carbokationen · Kinetik · Lineare-Freie-Enthalpie-Beziehungen · Reaktivitäts-Selektivitäts-Prinzip

- [1] H. Mayr, M. Patz, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 990–1010; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 938–957.
 [2] H. Mayr, D. Rau, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 2493–2498.
 [3] H. Mayr, G. Gorath, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7862–7868.
 [4] H. Mayr, R. Pock, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 2473–2496.
 [5] R. Pock, H. Mayr, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 2497–2509.
 [6] H. Mayr, R. Pock, *Tetrahedron* **1986**, *42*, 4211–4214.
 [7] J. Bartl, S. Steenken, H. Mayr, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7710–7716.
 [8] M. Patz, H. Mayr, J. Bartl, S. Steenken, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 519–521; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 490–492.
 [9] a) O. Exner, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1993**, 973–979; b) J. E. Lessler, E. Grunwald, *Rates and Equilibria of Chemical Reactions*, Wiley, New York, 1963, S. 162–168; c) S. J. Formosinho, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1988**, 839–846; d) E. M. Arnett, K. E. Molter, *Acc. Chem. Res.* **1985**, *18*, 339–346; e) W. P. Jencks, *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 511–527; f) A. Pross, *Adv. Phys. Org. Chem.* **1977**, *14*, 69–132; g) I. Lee, *Chem. Soc. Rev.* **1990**, *19*, 317–333.
 [10] C. D. Johnson, B. Stratton, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1988**, 1903–1907.
 [11] B. Giese, *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 162–173; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, *16*, 125–136.
 [12] E. Buncel, H. Wilson, *J. Chem. Educ.* **1987**, *64*, 475–480.
 [13] Die Abnahme der Konkurrenzkonstanten lässt sich nicht ausschließlich auf Diffusionskontrolle einer der Parallelreaktionen zurückführen, denn es gibt Hinweise darauf, daß in diesem Bereich der Übergangszustand tatsächlich auf der Reaktionskoordinate verschoben ist (Hammond-Effekt), das heißt, daß die klassische Begründung für das Reaktivitäts-Selektivitäts-Prinzip in diesem engen Bereich gültig ist [15].
 [14] R. Ta-Shma, Z. Rappoport, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6082–6095.
 [15] J. P. Richard, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 1535–1573.
 [16] J. P. Richard, M. E. Rothenberg, W. P. Jencks, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 1361–1372.
 [17] J. P. Richard, W. P. Jencks, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 1373–1383.
 [18] J. P. Richard, W. P. Jencks, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 4689–4691.
 [19] J. P. Richard, W. P. Jencks, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 4691–4692.
 [20] R. A. McClelland, V. M. Kanagasabapathy, N. S. Banait, S. Steenken, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1009–1014.

Mechanismus der Fe^+ -vermittelten C-C- und C-H-Bindungsaktivierung in Ethan aus theoretischer Sicht**

Max C. Holthausen, Andreas Fiedler, Helmut Schwarz und Wolfram Koch*

Professor Paul von Ragué Schleyer zum 65. Geburtstag gewidmet

Der Aktivierung von C-H- und C-C-Bindungen in Kohlenwasserstoffen durch Übergangsmetalle wird in der Organischen Chemie, der Biochemie und der Katalyseforschung größtes Interesse entgegengebracht^[1]. Ein tiefgehendes Verständnis der Schlüsselschritte und die vollständige Charakterisierung zentraler Intermediate sind unabdingbare Voraussetzungen etwa für das De-novo-Design von Katalysatoren. Das in anderen Forschungsbereichen häufig sehr erfolgreiche Zusammenwirken von Experiment und Theorie hatte auf diesem Gebiet bislang jedoch nur begrenzte Bedeutung. Die Beschreibung komplizierter elektronischer Strukturen von offenschaligen Übergangsmetallverbindungen mit konventioneller ab-initio-MO-Theorie er-

fordert eine ausgesprochen anspruchsvolle Behandlung, die üblicherweise schon bei Systemen geringer Größe die heute vorhandenen Computerkapazitäten übersteigt^[2]. Als vielversprechende Alternative für eine genaue, aber dennoch effiziente quantenchemische Behandlung solcher Spezies haben in jüngerer Zeit die Dichtefunktional-Theorie (DFT)^[3] und insbesondere die DFT/Hartree-Fock(HF)-Hybridmethoden^[4] große Aufmerksamkeit auf sich gezogen.

Die Reaktion von Fe^+ mit Ethan ist ein Prototyp für die Aktivierung von C-H- und C-C-Bindungen durch Übergangsmetallkationen und wurde mit mehreren massenspektrometrischen Methoden detailliert untersucht^[5]. Während für die Eingangs- und Austrittskanäle der Potentialenergiehyperfläche genaue thermochemische Daten verfügbar sind^[5], ist über die tatsächlichen Reaktionsmechanismen, also über beteiligte Elementarschritte sowie Geometrien und relative Energien der entsprechenden Sattelpunkte und Intermediate, nur sehr wenig bekannt. Im folgenden beschreiben wir die für die Aktivierung von C-C- und C-H-Bindungen relevanten stationären Punkte auf der $[\text{Fe}, \text{C}_2, \text{H}_6]^+$ -Potentialenergiehyperfläche auf einem DFT/HF-Hybrid-Niveau^[6]. Unsere Studie stellt nicht nur den ersten Versuch dar, quantenchemische Rechnungen an dieser wichtigen Reaktionssequenz durchzuführen^[7], sie ist unseres Wissens die erste Anwendung einer DFT/HF-Hybrid-Methode zur Erörterung mechanistischer Details an offenschaligen Übergangsmetallverbindungen überhaupt.

Zunächst wollen wir auf die Genauigkeit eingehen, die man von der verwendeten Rechenmethode erwarten kann. Die Tabellen 1 und 2 zeigen einen Vergleich zwischen experimentell bestimmten^[8] und theoretisch vorhergesagten Bindungsdissoziationsenergien (BDE) und Energien der Austrittskanäle relativ zum separierten System $\text{Fe}^+({}^6\text{D}) + \text{C}_2\text{H}_6$ ^[9]. Während die Daten in Tabelle 1 eine recht systematische – und zumindest für Übergangsmetallkomplexe DFT-typische^[10] – Überschätzung der berechneten Bindungsdissoziationsenergien um bis zu 18 kcal mol⁻¹ bei schwach gebundenen Komplexen aufzeigen, ist die Beschreibung relativer Energien (Tabelle 2) mit einer größten Abweichung von 6 kcal mol⁻¹ weit weniger problematisch. Wir sind daher zuversichtlich, daß der gewählte DFT/HF-

Tabelle 1. Experimentelle und berechnete BDE-Werte in kcal mol⁻¹.

Spezies	exp. [a]	ber.	Spezies	exp. [a]	ber.
$\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_6)^+$	16	27	H-H	104	113
$\text{Fe}^+ \cdot \text{C}_2\text{H}_5$	56	65	$\text{CH}_3\text{-H}$	105	113
$\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_4)^+$	35	53	$\text{CH}_3\text{-CH}_3$	90	92
$\text{Fe}^+ \cdot \text{CH}_3$	55	65	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	174	175
$\text{Fe}^+ = \text{CH}_2$	82	86	$\text{C}_2\text{H}_5\text{-H}$	100	108
$\text{Fe}^+ \cdot \text{H}$	49	61			
$\text{Fe}(\text{H}_2)^+$	5	19			

[a] Lit. [8] entnommen.

Tabelle 2. Experimentelle und berechnete Energien der Austrittskanäle relativ zu separiertem $\text{Fe}^+({}^6\text{D}) + \text{C}_2\text{H}_6$ in kcal mol⁻¹.

Austrittskanal	exp. [a]	ber.
$\text{Fe}^+ + \text{C}_2\text{H}_6$	0	0
$\text{FeCH}_3^+ + \text{CH}_3$	31	27
$\text{FeCH}_2^+ + \text{CH}_4$	13	12
$\text{Fe}(\text{H}_2)^+ + \text{C}_2\text{H}_4$	27	23
$\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_4)^+ + \text{H}_2$	-5	-11
$\text{FeH}^+ + \text{C}_2\text{H}_3$	51	47
$\text{FeC}_2\text{H}_5^+ + \text{H}^+$	44	43

[a] Lit. [8] entnommen.