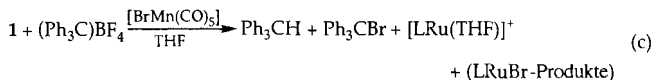
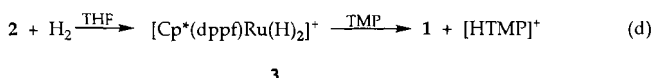


Ph_3C^+ , überführt jedoch 1^+ und Ph_3C^+ mit hoher Effizienz in die entsprechenden Bromide. Tatsächlich liefert die Umsetzung von **1** mit Ph_3C^+ in Gegenwart von 4.4 Äquivalenten ($7.2 \times 10^{-2} \text{ M}$) $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}]$ das Bromid Ph_3CBr und andere „ LRuBr “-Produkte [Gl. (c)].^[17] Wäre Reaktion (b) tatsächlich



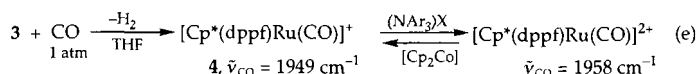
ein konzertierter Prozeß, dürften die Produkte, die eindeutig aus den Zwischenprodukten – dem Kation 1^+ und dem Tritylradikal – und $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}]$ entstehen, nicht auftreten. Bei dem Hydridtransfer gemäß Gleichung (b) muß es sich folglich um einen komplizierteren eH-Prozeß handeln – diese Schlußfolgerung ist auch in Einklang mit den Beobachtungen bei der katalytischen Reduktion unter Verwendung von H_2 [Gl. (a)].

Die stöchiometrische Reaktion zwischen H_2 und dem Kation **2** bei 70°C in Gegenwart von TMP liefert **1**, während ohne TMP das Ruthenium(IV)-Dihydrid **3** entsteht [Gl. (d)]. Daß es sich bei



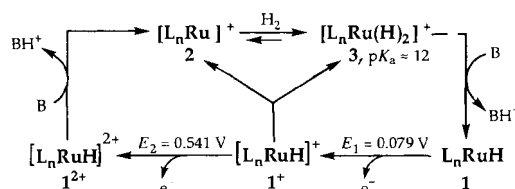
3 um ein *trans*-Dihydrid handelt, geht aus den ^1H -NMR-Signalen des dppf-Liganden hervor.^[19] Die Acidität von **3** läßt sich anhand der von Jia und Morris beschriebenen Korrelation der $\text{p}K_a$ -Werte kationischer Dihydride mit dem Oxidationspotential ihrer konjugierten Basen (Monohydride)^[21] abschätzen. Bei **1**, der konjugierten Base von **3**, ist nicht nur die erste, sondern auch die zweite Oxidation elektrochemisch reversibel (siehe E_1 und E_2 in Schema 2),^[3] so daß aus E_1 die ungefähre Acidität von **3** ermittelt werden kann ($\text{p}K_a \approx 12$). Unter den Bedingungen der katalysierten Reaktion (in Gegenwart von TMP in THF) sollte **3** daher vollständig deprotoniert vorliegen [Gl. (d)].

Die Reversibilität der H_2 -Addition an **2** zeigt sich bei der Reaktion von **3** mit CO, bei der unter Verdrängung der Hydridliganden der Carbonylkomplex **4** entsteht [Gl. (e)]. Die weitere



Oxidation von **4** mit $[\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Br})_3]\text{SbCl}_6$, $(\text{NAr}_3)\text{X}$, liefert eine Spezies mit einer IR-Bande bei 1958 cm^{-1} , die nur 9 cm^{-1} oberhalb der entsprechenden Bande von **4** liegt (eine ähnliche Verschiebung wurde von Wrighton et al. bei der Oxidation des Eisenzentrums von $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{dppf})\text{Cl}]$ beobachtet^[22]). Die Behandlung der aus **4** erhaltenen oxidierten Spezies mit Cobaltocen führt in glatter Reaktion zurück zu **4**. Die analoge Oxidation von **3** liefert ein Derivat mit zwei breiten ^1H -NMR-Banden bei $\delta = -2.0$ und -8.0 , das mit einem Äquivalent Cobaltocen wieder in **3** überführt werden kann. Cyclovoltammetrische Messungen mit **3** zeigen eine einzige, reversible Oxidation bei 1.08 V gegen die Normalwasserstoffelektrode (NHE),^[23] die dem $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ -Paar des dppf-Liganden zuzuordnen ist.^[24]

Um die Bildung von Gomberts Dimer und Triphenylmethan bei der Reduktion des Tritylkations mit H_2 [Gl. (a)] zu erklären, schlagen wir den in Schema 2 gezeigten Katalysezyklus vor. Wir gehen davon aus, daß **2** gemäß Reaktion (d) für die Aktivierung von H_2 verantwortlich ist (in THF bei 1 atm H_2 -Druck, 70°C , $c(\text{1}) = 1.2 \times 10^{-4} \text{ M}$) und daß durch Elektronentransfer von **1**



Schema 2. Vorgeschlagener Katalysezyklus zur Aktivierung von Wasserstoff und zur redoxgeschalteten Katalyse durch **1** ($\text{L}_n = \text{Cp}^*(\text{dppf})$).

auf Ph_3C^+ die beiden Spezies 1^+ und Ph_3C^+ entstehen. Wenn diese Annahmen stimmen, muß 1^+ über einen Reaktionspfad analog Gleichung (b) in **2** umgewandelt werden, der eine konkurrenzfähige Alternative zur H-Atom-Abstraktion aus 1^+ durch Ph_3C^+ ist. Drei Möglichkeiten kommen hierfür in Betracht. Zum einen könnte bei Raumtemperatur die in Schema 2 dargestellte Disproportionierung von 1^+ in **2** und **3** stattfinden.^[3] Obwohl 1^+ unter den Katalysebedingungen nur in niedriger Konzentration vorliegen kann, ist dieser Reaktionsmodus prinzipiell möglich. Zum anderen könnte 1^+ in einer zweistufigen Sequenz in **2** überführt werden, und zwar entweder via Oxidation ($1^+ \rightarrow 1^{2+}$) und Deprotonierung ($1^{2+} \rightarrow 2$) oder (umgekehrt) via Deprotonierung ($1^+ \rightarrow \text{L}_n\text{Ru}$) und Oxidation ($\text{L}_n\text{Ru} \rightarrow 2$). Wir bevorzugen die erste dieser Möglichkeiten (Schema 2), da die cyclovoltammetrischen Messungen gezeigt haben, daß die Bildung von 1^{2+} auf der elektrochemischen Zeitskala zu erreichen ist,^[3] und da erste kinetische Studien darauf hindeuten, daß die Disproportionierung von 1^+ durch TMP nicht beeinflusst wird.^[25] Studien zur Disproportionierung und zur Acidität von 1^+ (und 1^{2+}), die eine weitere Eingrenzung des aktiven Katalysemechanismus ermöglichen könnten, sind im Gange.

Fazit: Die Einelektronen-Reduktion des Tritylkations durch H_2 wird durch den Ru-Komplex **1** katalysiert. Dabei ist vermutlich das 17-Elektronen-Ruthenium(III)-Hydrid 1^+ die maßgebliche Zwischenstufe. Daß bei der Umsetzung von **1** mit dem Tritylkation der Elektronentransfer gegenüber dem Hydridtransfer bevorzugt ist, konnte durch das Abfangen von 1^+ mit $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}]$ belegt werden. Die hier vorgestellten Befunde deuten für die Reaktion von **1** mit dem Tritylkation eher auf einen zweistufigen eH-Mechanismus als auf einen Hydridtransfer hin. Bei der katalytischen Reduktion mit H_2 wird der eH-Hydridtransfer außer Kraft gesetzt, und es kommt unter Einelektronen-Reduktion des Tritylkations zur Anreicherung von Gomberts Dimer.

Weil der Ru-Komplex **1** die Umwandlung von H_2 von einem Zweielektronen- in zwei Einelektronen-Reduktionsmittel bewirkt, bezeichnen wir ihn als redoxschaltenden Katalysator (redox-switch catalyst). Weitere Arbeiten zu diesem beispiellosen Transfer der Elektronen der H-H-Bindung auf C-C-Bindungen via Einelektronen-Reduktion eines Carbeniumions sind im Gange.

Eingegangen am 12. Dezember 1995,
veränderte Fassung am 9. Oktober 1996 [Z8635]

Stichworte: Katalyse • Reduktionen • Ruthenium • Tritylkation

- [1] Halpern und Mitarbeiter [2] berichteten schon früh über Studien zur Reduktion anorganischer Oxidantien wie $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, MnO_4^- und $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{3+}$ mit Wasserstoff unter Übertragung einer ungeraden Zahl von Elektronen. Diese zukunftsweisenden Arbeiten spielten jedoch bei der stürmischen Entwicklung der katalytischen Hydrierung in den letzten dreieinhalb Jahrzehnten kaum eine Rolle.
- [2] J. Halpern, *Q. Rev. Chem. Soc.* **1956**, *10*, 463–479; S. Ciccone, J. Halpern, J. F. Harrod, *Can. J. Chem.* **1961**, *39*, 1372–1376.
- [3] R. T. Hembre, J. S. McQueen, V. W. Day, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 798–803.

- [4] J. M. McBride, *Tetrahedron* **1974**, *30*, 2009–2022.
- [5] Wenn die Hydridabstraktion durch Ph_3C^+ durch eine Einelektronen-Oxidation eingeleitet wird, dann könnte das resultierende Metallhydrid mit ungerader Elektronenzahl als „Radikalkation“ in Nebenreaktionen aktiv sein. So führt die Oxidation von $[\text{CpRu}(\text{PMe}_3)_2\text{H}]$ zum relativ aciden Komplex $[\text{CpRu}(\text{PMe}_3)_2\text{H}]^+$, der das ursprüngliche Hydrid zu $[\text{CpRu}(\text{PMe}_3)_2(\text{H})_2]^+$ protoniert [6]. Derartige Protonentransferreaktionen können mit dem H-Atom-Transfer konkurrieren, der für die Umwandlung von Ph_3C^+ in Ph_3CH über einen eH-Mechanismus erforderlich ist. Daher kann die Produktzusammensetzung beim eH-Hydridtransfer vom Tritylkation/Metallhydrid-Verhältnis abhängen. Wir haben über derartige Abhängigkeiten bei der Umsetzung von $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{dppm})\text{H}]$ (dppm = Bis(diphenylphosphino)methan) mit dem Tritylkation berichtet [7]. Das Produktverhältnis bei einem einstufigen Hydridtransfer wird hingegen durch das Tritylkation/Metallhydrid-Verhältnis nicht beeinflusst.
- [6] O. B. Ryan, M. Tilset, V. D. Parker, *Organometallics* **1991**, *10*, 298–304.
- [7] R. T. Hembre, J. S. McQueen, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2141–2142.
- [8] Das Tritylkation steht bei Raumtemperatur mit Gomberts Dimer im Gleichgewicht: W. P. Neumann, W. Uziak, A. Zarkadis, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3762–3770.
- [9] Das von Gomberts Dimer [8] abgeleitete Tritylradikal $\text{Ph}_3\text{C}^\bullet$ spaltet von bestimmten Metallhydriden effizient ein H-Atom ab: D. C. Eisenberg, J. R. Norton, *Isr. J. Chem.* **1991**, *31*, 55–66.
- [10] Der Elektronentransfer von **1** zu Ph_3C^+ ist mit ca. 200 mV exergon, wenn man die Oxidationspotentiale von **1** ($E^\circ(\text{I}^+/\text{I})_{\text{THF}} = +0.079$ V gegen die NHE [3]) und dem Tritylkation ($E^\circ(\text{Ph}_3\text{C}^+/\text{Ph}_3\text{C})_{\text{DMSO}} = +0.280$ V) zum Vergleich heranzieht: J. Cheng, K. L. Handoo, V. D. Parker, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2655–2660.
- [11] Während die Oxidation von Übergangsmetallhydriden durch direkten Elektronentransfer auf das Oxidationsmittel gut bekannt ist [12] (inklusive solcher mit dem Tritylkation als Oxidationsmittel [13]), gibt es unseres Wissens keinen Präzedenzfall für einen eH-Hydridtransfer.
- [12] O. B. Ryan, M. Tilset, V. D. Parker, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2618–2626, zit. Lit.
- [13] M. Gargano, P. Giannoccaro, M. Rossi, G. Vasapollo, A. Sacco, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1975**, 9–12; J. R. Sanders, *ibid.* **1975**, 2340–2342; D. E. Westberg, L. F. Rhodes, J. Edwin, W. E. Geiger, K. G. Caulton, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 1107–1112.
- [14] Der Transfer von zwei Äquivalenten „ X^{++} “ zwischen $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{X}]$ und Carbonylmetallaten wurde von Atwood et al. [15] beschrieben, der zwischen $[\text{CpM}(\text{CO})_2\text{X}]$ und $[\text{CpM}(\text{CO})_3]^-$ von Bullock et al. [16].
- [15] W. S. Striejewski, R. F. See, M. R. Churchill, J. D. Atwood, *Organometallics* **1993**, *12*, 4413–4419.
- [16] C. L. Schwarz, R. M. Bullock, C. Creutz, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1225–1236.
- [17] Das Tritylkation reagiert zu $\text{Ph}_3\text{CH}/\text{Ph}_3\text{CBr}$, das Rutheniumhydrid zu $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{dppf})\text{Br}]/3/[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{dppf})(\text{H})\text{Br}]^+$ und **2** und $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}]$ zu $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$ [18].
- [18] J. R. Pugh, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3784–3792.
- [19] Die chemischen Verschiebungen der äquivalenten α - und β -Cyclopentadienylprotonen ($\delta(\text{CD}_2\text{Cl}_2) = 4.21$ und 4.22) sind ein charakteristisches Merkmal für die *trans*-Substitution [20]. Dagegen liefert **1** wegen seiner niedrigeren Symmetrie vier Banden bei $\delta(\text{C}_6\text{D}_6) = 3.70, 3.82, 4.09$ und 4.65 .
- [20] K.-S. Gan, T. S. A. Hor in *Ferrocenes* (Hrsg.: A. Togni, T. Hayashi), VCH, Weinheim, **1995**, S. 3–104.
- [21] G. Jia, R. H. Morris, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 875–883.
- [22] T. M. Miller, K. J. Ahmed, M. S. Wrighton, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 2347–2355.
- [23] Die cyclovoltammetrischen Untersuchungen wurden an einer Glas-Kohlenstoff-Elektrode mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 20 mVs^{-1} durchgeführt ($0.1 \text{ M Bu}_4\text{NF}$ in CH_2Cl_2 , $c(\text{3}) = 0.1 \text{ mM}$). Als interner Standard diente Cobaltocen ($E^\circ([\text{Cp}_2\text{Co}]^+/\text{Cp}_2\text{Co}) = -0.600$ V gegen die NHE).
- [24] P. Zanello in *Ferrocenes* (Hrsg.: A. Togni, T. Hayashi), VCH, Weinheim, **1995**, S. 317–425.
- [25] Das Verhältnis, in dem unter den Katalysebedingungen [Gl. (a)] Triphenylmethan und Gomberts Dimer entstehen, ist von der TMP-Konzentration abhängig. Wenn man die TMP-Menge von einem auf fünf Äquivalente erhöht, wächst der Anteil an Gomberts Dimer von 30 auf 70%. Dies ließe sich erklären, wenn die Deprotonierung von **1**⁺ mit dem H-Atom-Transfer konkurriert. Eine elektronenspektroskopische Analyse der Geschwindigkeit der Disproportionierung von **1**⁺ ($k = 3.5 \times 10^{-2} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bei 23°C [3]) zeigte jedoch keinen Einfluß der TMP-Konzentration. Dies deutet darauf hin, daß **1**⁺ nicht von TMP deprotoniert wird.

Nachweis und Charakterisierung eines präreaktiven Wasser-Fluor-Komplexes: Rotationsspektrum von $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{F}_2^{**}$

Stephen A. Cooke, Gina Cotti, John H. Holloway und Anthony C. Legon*

Die heftige Reaktion von Wasser mit Fluor hat Chemiker seit langem fasziniert. Moissan, der Fluor 1886 als erster isoliert hatte, fand im Jahre 1900, daß beim Durchleiten des Gases durch Wasser Sauerstoff und eine Substanz mit stark oxidierender Wirkung entstanden.^[1] Später wurde gezeigt, daß die Produkte dieser Reaktion HF, H_2O_2 , O_2 und OF_2 sind und daß die Reaktion offensichtlich komplex ist.^[2] Die Untersuchung der Fluorierung von Eis^[3] ergab, daß gemäß Reaktion (a) gebildete



hochreaktive hypofluorige Säure HOF als Zwischenverbindung auftritt, die sich bei Raumtemperatur nicht nur spontan in HF und Sauerstoff zersetzt, sondern auch mit Wasser rasch zu HF, H_2O_2 und O_2 reagiert. Darüber hinaus reagiert sie in Gegenwart von Wasser mit Fluor zu OF_2 [Gl. (b)] und mit HF gemäß Reak-



tion (a) zu Fluor und Wasser zurück. Wegen des Interesses an der $\text{H}_2\text{O}/\text{F}_2$ -Reaktion ist es für Chemiker eine große Herausforderung, einen aus H_2O und F_2 vor Eintritt der Reaktion (a) gebildeten Molekülkomplex zu isolieren und zu charakterisieren. Ein derartiger Komplex kann als präreaktive Zwischenverbindung bezeichnet werden, da er vermutlich nur kurzzeitig zwischen dem Zusammentreffen der Komponenten und ihrer chemischen Reaktion existiert.

Wir berichten nun über die erste experimentelle Identifizierung des präreaktiven Komplexes $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{F}_2$. Seine genaue Charakterisierung gelang anhand seines Rotationsspektrums, das wir mit einem Fourier-Transform-Mikrowellenspektrometer mit Pulsationsdüse^[4] aufnahmen, wobei das Spektrometer so modifiziert war, daß folgende drei Bedingungen erfüllt waren: Ein vorzeitiges Vermischen von H_2O und F_2 sollte vermieden werden; die Komponenten sollten auf keinen Fall an Oberflächen miteinander wechselwirken können, damit Störungen durch heterogene Reaktionen ausgeschlossen waren; schließlich sollten sehr niedrige Rotations-/Schwingungstemperaturen und eine ausreichend rasche, stoßfreie Expansion der gebildeten Komplexe sichergestellt sein, damit keine homogenen Reaktionen, seien es bi- oder unimolekulare, stattfinden konnten.

Das Bauelement, mit dem diese Bedingungen erfüllt werden konnten, war eine Schnellmischdüse,^[5] die im wesentlichen aus einem Paar konzentrischer, nahezu gleich endender Röhren bestand. Aus der inneren Röhre strömte kontinuierlich Wasserdampf, während durch die äußere Röhre stoßweise ein Gemisch aus Fluor und Argon getrieben wurde. Die Komponenten vermischten sich erst beim Austreten in die Vakuumkammer des

* Prof. A. C. Legon, S. A. Cooke, Dr. G. Cotti
Department of Chemistry, University of Exeter
Stocker Road, Exeter EX4 4QD (Großbritannien)
Telefax: Int. +1392/263-434
E-mail: ACLegon@exeter.ac.uk.

Prof. J. H. Holloway
Department of Chemistry, University of Leicester
University Road, Leicester LE1 7RH (Großbritannien)

** Diese Arbeit wurde durch den Engineering and Physical Science Research Council (Stipendium für S. A. C.) und durch das E. C. Human Capital and Mobility Network SCAMP (Vertrag CHRX-CT 93-0157, G. C.) unterstützt.