

SMART-CCD-Detektor montiert. Er wurde auf 200 K gekühlt. Die Wellenlänge wurde vor der Messung zu 0.484 Å bestimmt. 1250 einzelne Beugungsrahmen wurden mit  $\omega$ -Intervallen von 0.1° gesammelt, wobei der Detektor den Bereich von  $8^\circ < 2\theta < 28^\circ$  überdeckte, entsprechend einem *d*-Wertebereich von  $1.000 < d < 3.469$  Å. Die Normalisierung und Integration der Daten wurde mit der Siemens-SAINT-Software ausgeführt. Aus 411 Reflexen ergaben sich verfeinerte Gitterkonstanten von  $a = 13.620(4)$  und  $c = 21.649(5)$  Å. Von einer Gesamtzahl von 2097 Reflexen waren 954 symmetrieeunabhängig, und 845 wurden als beobachtet eingestuft ( $I > 3 \sigma(I)$ ). Die Raumgruppe  $P\bar{4}n2$  folgte aus den systematischen Auslösungen und der Intensitätsstatistik. Die Gerüststruktur wurde mit SIR92 gelöst und mit der teXsan-Suite<sup>[11]</sup> auf endgültige *R*-Werte von  $R = 0.059$  und  $R_w = 0.076$  verfeinert. Die Atompositionen des Templatmoleküls konnten aus den Einkristalldaten nicht bestimmt werden, wahrscheinlich wegen ihrer Fehlordnung. Das simulierte Pulverbeugungsmuster, berechnet aus den Koordinaten der Einkristallstrukturanalyse, stimmte innerhalb des *d*-Werte-Bereiches der Einkristallmessung gut mit dem beobachteten Pulverbeugungsdaten überein. Die Intensitäten von Reflexen mit höheren *d*-Werten unterschieden sich allerdings wegen der Streuung von Nichtgerüstbestandteilen deutlich. Atompositionen von STA-1 sind in Tabelle 1 aufgelistet. Bei 200 K hat die Struktur ein Zellvolumen von 4016 Å<sup>3</sup> und eine unter Berücksichtigung der Templat- und Wassermoleküle berechnete Dichte von 1.815 g cm<sup>-3</sup>. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturerforschung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-405444 angefordert werden.

Ein eingegangen am 3. Juli 1996 [Z 9292]

**Stichworte:** Aluminium · Festkörperstrukturen · Mikroporosität · Phosphor · Zeolithe

- [1] S. I. Zones, R. A. Van Norstrand, *Zeolites* **1988**, *8*, 409.
- [2] R. F. Lobo, M. Pan, I. Chan, H. X. Li, R. C. Medrud, S. I. Zones, P. A. Crozier, M. E. Davis, *Science* **1993**, *262*, 1543.
- [3] K. D. Schmidt, G. J. Kennedy, *Zeolites* **1994**, *14*, 6353.
- [4] M. Hellwell, V. Kaovic, G. M. T. Cheetham, M. M. Harding, B. M. Kariuki, P. J. Rizkallah, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1993**, *49*, 413.
- [5] G. M. T. Cheetham, M. M. Harding, *Zeolites* **1996**, *16*, 245.
- [6] P. A. Wright, C. Sayag, F. Rey, D. W. Lewis, J. D. Gale, S. Natarajan, J. M. Thomas, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1995**, *91*, 3537.
- [7] M. A. Estermann, L. B. McCusker, C. Baerlocher, *J. Appl. Crystallogr.* **1992**, *25*, 539.
- [8] D. E. Akporiaye, H. Fjellvag, E. N. Halvorsen, J. Hustveit, A. Karlsson, K. P. Lillerud, *Chem. Commun.* **1996**, 601.
- [9] W. M. Meier, D. H. Olson, C. Baerlocher, *Atlas of Zeolite Structure Types*, 4th Ed., Elsevier, Amsterdam, **1996**; *Zeolites* **1996**, *17*, A1–A6.
- [10] A. Kvick, M. Wulff, *Rev. Sci. Instrum.* **1992**, *62*, 1073; M. Krumrey, A. Kvick, W. Schwiegler, *ibid.* **1994**, *66*, 1715.
- [11] teXsan Single Crystal Analysis Software, Version 1.6, Molecular Structure Corporation, The Woodlands, TX, USA, **1993**.

## Redoxgeschaltete, katalysierte C-C-Bindungsknüpfung mit H<sub>2</sub>: Einelektronen-Reduktion des Tritylkations\*\*

Robert T. Hembre\* und J. Scott McQueen

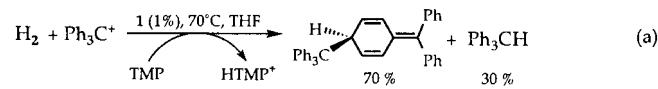
Die Verwendung von Wasserstoff als Elektronentransfer-Reduktionsmittel ist nahezu unbekannt.<sup>[1]</sup> Wir haben jedoch kürzlich ein Metallhydrid, [Cp\*(dppf)RuH]**1**, dppf = 1,1'-Bis-

[\*] Prof. R. T. Hembre,<sup>[1+]</sup> J. S. McQueen  
Department of Chemistry, University of Nebraska-Lincoln  
Lincoln, NE 68588-0304 (USA)

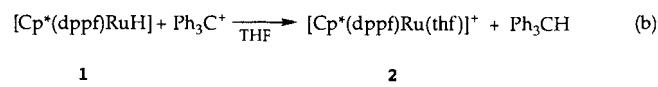
[+] Neue Adresse: Eastman Chemical Company  
Research Laboratories, B150-B  
Kingsport, TN 37662 (USA)  
Telefax: Int. +423/229-4558  
E-mail: rhembre@eastman.com

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Nebraska NSF-EpsCoR Program (OSR-9255225) gefördert. Wir danken Jody Redepenning und Mike Anderson für die elektrochemischen Messungen und deren Auswertung und Boulder Scientific Co. (Mead, CO) für die großzügige Spende von C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>H (Cp\*H).

(diphenylphosphino)ferrocen, gefunden, das auf einzigartige Weise in der Lage ist, die Einelektronen-Reduktion des Ferrocenium-Ions und von Methylviologen mit Wasserstoff zu katalysieren.<sup>[3]</sup> Weitere Studien zur H<sub>2</sub>-Aktivierung durch **1** haben zur Entdeckung einer bislang beispiellosen Reaktion geführt, bei der eine C-C-Bindungsknüpfung mit der Oxidation von H<sub>2</sub> gekoppelt ist: Das Tritylkation wird in Gegenwart einer Base (TMP = Tetramethylpiperidin) durch Wasserstoff reduziert, wobei das Dimer des Triphenylmethylenradikals entsteht, das als Gombergs Dimer wohlbekannt ist<sup>[4]</sup> [Gl. (a)].

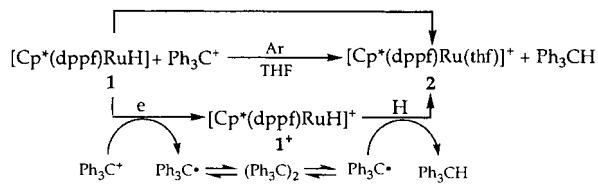


Diese Entdeckung war insofern überraschend, als bei stöchiometrischer Reaktion von **1** mit dem Tritylkation lediglich (via Hydridtransfer) Triphenylmethan und das kationische Ruthenium(II)-Derivat **2** erhalten wurden [Gl. (b)]. Um zu klären, ob



bei Reaktion (b) ein einstufiger oder ein mehrstufiger Hydridtransfer im Spiel ist, wurde das Mengenverhältnis **1**/Ph<sub>3</sub>C<sup>+</sup> von 3.0:1 bis 0.33:1 variiert.<sup>[5]</sup> In allen Fällen wurden lediglich die Verbindung **2** und Triphenylmethan gebildet.

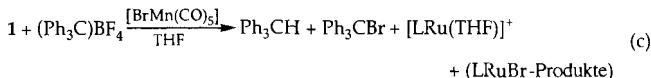
Um herauszufinden, warum Gombergs Dimer bei der katalysierten Reduktion [Gl. (a)] entsteht, nicht aber bei der Umsetzung (b), wurden in getrennten Versuchen das Ruthenium(II)-Hydrid **1** und dessen Ruthenium(III)-Gegenstück **1**<sup>+</sup><sup>[3]</sup> mit Gombergs Dimer<sup>[8]</sup> umgesetzt. Im ersten Fall fand keine Reaktion statt, die zweite Kombination hingegen führte zur raschen und sauberen Bildung von Triphenylmethan und **2**.<sup>[9]</sup> Es ist daher denkbar, daß der scheinbare Hydridtransfer in (b) in Wirklichkeit ein zweistufiger Prozeß ist, bei dem zunächst aus dem Tritylkation unter Einelektronen-Oxidation von **1**<sup>[10]</sup> das Tritylradikal entsteht und dieses anschließend mit **1**<sup>+</sup> unter selektiven H-Atom-Transfer zu **2** und Triphenylmethan reagiert. Dieser eH-Mechanismus (Elektronentransfer/H-Atom-Transfer) erscheint „konzertiert“, da **1**<sup>+</sup> ungewöhnlich stabil ist und sogar in Gegenwart von **1** im Überschuß selektiv mit dem Tritylradikal reagiert (Schema 1).<sup>[11]</sup>



Schema 1. Einstufiger (oben) und eH-Mechanismus (unten) des Hydridtransfers von **1** zum Tritylkation [Gl. (b)]. Ar = Argon.

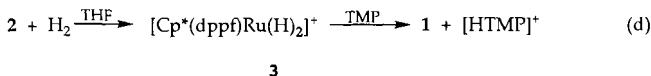
Um zu entscheiden, ob Reaktion (b) unter Hydridtransfer oder nach dem eH-Mechanismus verläuft, ist ein Absfangreagens erforderlich, das mit **1**<sup>+</sup> und Ph<sub>3</sub>C<sup>+</sup> mit einer Geschwindigkeit reagiert, die mit der der Reaktion zwischen den beiden Teilchen konkurriert kann, und zugleich aber gegenüber **1** und Ph<sub>3</sub>C<sup>+</sup> inert ist. Eine Verbindung, die alle diese Forderungen erfüllt, ist [Mn(CO)<sub>5</sub>Br].<sup>[14]</sup> Dieser Komplex reagiert nicht mit **1** und

$\text{Ph}_3\text{C}^+$ , überführt jedoch **1**<sup>+</sup> und  $\text{Ph}_3\text{C}^\bullet$  mit hoher Effizienz in die entsprechenden Bromide. Tatsächlich liefert die Umsetzung von **1** mit  $\text{Ph}_3\text{C}^+$  in Gegenwart von 4.4 Äquivalenten ( $7.2 \times 10^{-2}$  M)  $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}]$  das Bromid  $\text{Ph}_3\text{CBr}$  und andere „ $\text{LRuBr}^{n-}$ -Produkte [Gl. (c)].<sup>[17]</sup> Wäre Reaktion (b) tatsächlich



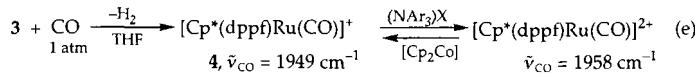
ein konzertierter Prozeß, dürften die Produkte, die eindeutig aus den Zwischenprodukten – dem Kation **1**<sup>+</sup> und dem Tritylradikal – und  $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}]$  entstehen, nicht auftreten. Bei dem Hydridtransfer gemäß Gleichung (b) muß es sich folglich um einen komplizierteren eH-Prozeß handeln – diese Schlußfolgerung ist auch in Einklang mit den Beobachtungen bei der katalytischen Reduktion unter Verwendung von  $\text{H}_2$  [Gl. (a)].

Die stöchiometrische Reaktion zwischen  $\text{H}_2$  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



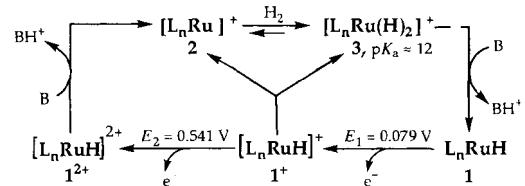
**3** um ein *trans*-Dihydrid handelt, geht aus den <sup>1</sup>H-NMR-Signalen des dppf-Liganden hervor.<sup>[19]</sup> Die Acidität von **3** läßt sich anhand der von Jia und Morris beschriebenen Korrelation der  $pK_a$ -Werte kationischer Dihydride mit dem Oxidationspotential ihrer konjugierten Basen (Monohydride)<sup>[21]</sup> abschätzen. Bei **1**, der konjuguierten Base von **3**, ist nicht nur die erste, sondern auch die zweite Oxidation elektrochemisch reversibel (siehe  $E_1$  und  $E_2$  in Schema 2),<sup>[13]</sup> so daß aus  $E_1$  die ungefähre Acidität von **3** ermittelt werden kann ( $pK_a \approx 12$ ). Unter den Bedingungen der katalysierten Reaktion (in Gegenwart von TMP in THF) sollte **3** daher vollständig deprotoniert vorliegen [Gl. (d)].

Die Reversibilität der  $\text{H}_2$ -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  $1958 \text{ cm}^{-1}$ , die nur  $9 \text{ cm}^{-1}$  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<sup>[22]</sup>). 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 <sup>1</sup>H-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),<sup>[23]</sup> die dem  $\text{Fe}^{III}/\text{Fe}^{II}$ -Paar des dppf-Liganden zuzuordnen ist.<sup>[24]</sup>

Um die Bildung von Gombergs Dimer und Triphenylmethan bei der Reduktion des Tritylkations mit  $\text{H}_2$  [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  $\text{H}_2$  verantwortlich ist (in THF bei 1 atm  $\text{H}_2$ -Druck, 70 °C,  $c(\mathbf{1}) = 1.2 \times 10^{-4}$  M) und daß durch Elektronentransfer von **1**



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

auf  $\text{Ph}_3\text{C}^+$  die beiden Spezies **1**<sup>+</sup> und  $\text{Ph}_3\text{C}^\bullet$  entstehen. Wenn diese Annahmen stimmen, muß **1**<sup>+</sup> über einen Reaktionspfad analog Gleichung (b) in **2** umgewandelt werden, der eine konkurrenzfähige Alternative zur H-Atom-Abstraktion aus **1**<sup>+</sup> durch  $\text{Ph}_3\text{C}^+$  ist. Drei Möglichkeiten kommen hierfür in Betracht. Zum einen könnte bei Raumtemperatur die in Schema 2 dargestellte Disproportionierung von **1**<sup>+</sup> in **2** und **3** stattfinden.<sup>[3]</sup> Obwohl **1**<sup>+</sup> unter den Katalysebedingungen nur in niedriger Konzentration vorliegen kann, ist dieser Reaktionsmodus prinzipiell möglich. Zum anderen könnte **1**<sup>+</sup> in einer zweistufigen Sequenz in **2** überführt werden, und zwar entweder via Oxidation ( $\mathbf{1}^+ \rightarrow \mathbf{1}^{2+}$ ) und Deprotonierung ( $\mathbf{1}^{2+} \rightarrow \mathbf{2}$ ) oder (umgekehrt) via Deprotonierung ( $\mathbf{1}^+ \rightarrow L_n\text{Ru}$ ) und Oxidation ( $L_n\text{Ru} \rightarrow \mathbf{2}$ ). Wir bevorzugen die erste dieser Möglichkeiten (Schema 2), da die cyclovoltammetrischen Messungen gezeigt haben, daß die Bildung von  $\mathbf{1}^{2+}$  auf der elektrochemischen Zeitskala zu erreichen ist,<sup>[3]</sup> und da erste kinetische Studien darauf hinweisen, daß die Disproportionierung von **1**<sup>+</sup> durch TMP nicht beeinflußt wird.<sup>[25]</sup> Studien zur Disproportionierung und zur Acidität von **1**<sup>+</sup> (und **1**<sup>2+</sup>), die eine weitere Eingrenzung des aktiven Katalysemechanismus ermöglichen könnten, sind im Gange.

Fazit: Die Einelektronen-Reduktion des Tritylkations durch  $\text{H}_2$  wird durch den Ru-Komplex **1** katalysiert. Dabei ist vermutlich das 17-Elektronen-Ruthenium(III)-Hydrid **1**<sup>+</sup> die maßgebliche Zwischenstufe. Daß bei der Umsetzung von **1** mit dem Tritylkation der Elektronentransfer gegenüber dem Hydridtransfer bevorzugt ist, konnte durch das Auffangen von **1**<sup>+</sup> 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  $\text{H}_2$  wird der eH-Hydridtransfer außer Kraft gesetzt, und es kommt unter Einelektronen-Reduktion des Tritylkations zur Anreicherung von Gombergs Dimer.

Weil der Ru-Komplex **1** die Umwandlung von  $\text{H}_2$  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 [Z 8635]

## Stichworte:

Katalyse · Reduktionen · Ruthenium · Tritylkation

- [1] Halpern und Mitarbeiter [2] berichteten schon früh über Studien zur Reduktion anorganischer Oxidantien wie  $\text{Cr}_2\text{O}_7^-$ ,  $\text{MnO}_4^-$  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  $\text{Ph}_3\text{C}^+$  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  $\text{Ph}_3\text{C}^+$  in  $\text{Ph}_3\text{CH}$  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 Gombergs Dimer im Gleichgewicht: W. P. Neumann, W. Uzick, A. Zarkadis, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3762–3770.
- [9] Das von Gombergs Dimer [8] abgeleitete Tritylradikal  $\text{Ph}_3\text{C}^\bullet$  spaltet von bestimmten Metallhydrienen effizient ein H-Atom ab: D. C. Eisenberg, J. R. Norton, *Isr. J. Chem.* **1991**, *31*, 55–66.
- [10] Der Elektronentransfer von **1** zu  $\text{Ph}_3\text{C}^+$  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 Übergangsmetallhydrienen durch direkten Elektronentransfer auf das Oxidationsmittel gut bekannt ist [12] (inklusive solcher mit dem Tritylkation als Oxidationsmittel [13]), gibt es unseres Wissens keinen Präzedenzfäll 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. Westerberg, L. F. Rhodes, J. Edwin, W. E. Geiger, K. G. Caulton, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 1107–1112.
- [14] Der Transfer von zwei Äquivalenten „X<sup>++</sup>“ zwischen  $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{X}]$  und Carbonylmallataten wurde von Atwood et al. [15] beschrieben, der zwischen  $[\text{CpM}(\text{CO})_5\text{X}]$  und  $[\text{CpM}(\text{CO})_5]$  von Bullock et al. [16].
- [15] W. S. Strijewski, 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  $[\text{Mn}_2(\text{CO})_9]_2$  [18].
- [18] J. R. Pugh, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3784–3792.
- [19] Die chemischen Verschiebungen der äquivalenten  $\alpha$ - und  $\beta$ -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 Bänder 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  $20 \text{ mVs}^{-1}$  durchgeführt (0.1 M  $\text{Bu}_4\text{NF}$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $c(3) = 0.1 \text{ mm}$ ). Als interner Standard diente Cobaltocen ( $E^\circ([\text{Cp}_2\text{CoI}]^+/\text{Cp}_2\text{Co}) = -0.600 \text{ V}$  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 Katalysbedingungen [Gl. (a)] Triphenylmethan und Gombergs Dimer entstehen, ist von der TMP-Konzentration abhängig. Wenn man die TMP-Menge von einem auf fünf Äquivalente erhöht, wächst der Anteil an Gombergs Dimer von 30 auf 70%. Dies ließe sich erklären, wenn die Deprotonierung von **1**<sup>+</sup> mit dem H-Atom-Transfer konkurriert. Eine elektronenspektroskopische Analyse der Geschwindigkeit der Disproportionierung von **1**<sup>+</sup> ( $k = 3.5 \times 10^{-2} \text{ M}^{-1} \text{s}^{-1}$  bei  $23^\circ\text{C}$  [3]) zeigte jedoch keinen Einfluß der TMP-Konzentration. Dies deutet darauf hin, daß **1**<sup>+</sup> 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.<sup>[1]</sup> Später wurde gezeigt, daß die Produkte dieser Reaktion HF,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_2$  und  $\text{OF}_2$  sind und daß die Reaktion offensichtlich komplex ist.<sup>[2]</sup> Die Untersuchung der Fluorierung von Eis<sup>[3]</sup> 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,  $\text{H}_2\text{O}_2$  und  $\text{O}_2$  reagiert. Darüber hinaus reagiert sie in Gegenwart von Wasser mit Fluor zu  $\text{OF}_2$  [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  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{F}_2$  vor Eintritt der Reaktion (a) gebildeten Molekülkomplex zu isolieren und zu charakterisieren. Ein derartiger Komplex kann als präaktive 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 präaktiven 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<sup>[4]</sup> aufnahmen, wobei das Spektrometer so modifiziert war, daß folgende drei Bedingungen erfüllt waren: Ein vorzeitiges Vermischen von  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{F}_2$  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 könnten.

Das Bauelement, mit dem diese Bedingungen erfüllt werden konnten, war eine Schnellmischedüse,<sup>[5]</sup> 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 vermischt 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.