

Thermochemische Daten organischer Ionen aus Untersuchungen in der mehr oder weniger „verdünnten“ Gasphase

Dietmar Kuck*

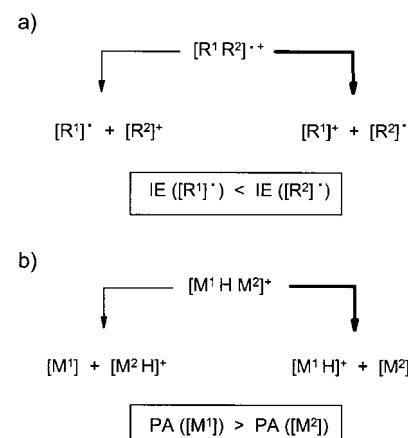
In memoriam Bob Squires

Die Kenntnis quantitativer thermochemischer Daten für Einzelschritte organisch-chemischer Reaktionen bleibt hinter der Vielzahl von Synthesemethoden weit zurück. Hilft die qualitative Einschätzung von Stabilitäten, Säure- und Basestärken der Edukte und Produkte für das Verständnis vieler Reaktionen, so sind es erst Bildungsenthalpien, Aciditäten und Basizitäten, Elektronenaffinitäten und andere thermochemische Eigenschaften der beteiligten Reaktanten und der reaktiven Zwischenstufen, die eine quantitative Modellierung chemischer Umsetzungen und ein detailliertes Verständnis chemischer Vorgänge ermöglichen. Ähnliches gilt für die reaktionskinetischen Parameter wie die Aktivierungsenthalpien. Bemühungen, angesichts der vielfältigen Einflüsse von Lösungsmitteln, Katalysatoren und Auxiliaren Ordnung in diese Welt zu bringen, werden oft abgetan, weil man auch heute noch eine neue „Rezeptur“ viel schneller entwickeln kann als ein umfassendes Verständnis für eine chemische Reaktion. Dennoch es gibt Fortschritte, die nicht zuletzt auch dem oft nur unzureichend betonten Anspruch der Chemie Rechnung tragen, als Naturwissenschaft zugleich auch Kulturwissenschaft zu sein.

Dieser Beitrag beschreibt anhand einer besonders gelungenen Arbeit jüngere Fortschritte auf dem Gebiet der Gasphasenchemie, die durch Messungen des Verhaltens organischer Ionen in der „dichten“ (d.h. mehr oder weniger verdünnten) Gasphase, also im Bereich von etwa 1 bis 1500 mbar erzielt worden sind. Mit diesem und einigen weiteren, unabhängigen Beispielen wird gezeigt, wie auf verschiedene Weise Brücken geschlagen werden können zwischen der Chemie organischer Ionen in der kondensierten Phase einerseits, an der sich Synthetiker orientieren, und der Chemie isolierter, unsolvatisierter Ionen in *vacuo* andererseits.

Schon bald nach dem ersten Einsatz der Massenspektrometrie als Methode zur Analyse flüchtiger organischer

Verbindungen stellte man fest, dass die intrinsischen Eigenschaften von Ionen, Radikalen und Molekülen in der „verdünnten Gasphase“ (diluted gas phase) den unimolekularen Zerfall „gasförmiger“ Ionen (gaseous ions) und damit auch die analytische Information eines Massenspektrums bestimmen. So sagt die Stevenson-Audier-Regel,^[1] dass beim Zerfall eines Radikalkations $[R^1R^2]^{++}$ bevorzugt das Fragment als Kation auftritt, das als Neutralspezies, d.h. als Radikal ($[R^1]^\cdot$ oder $[R^2]^\cdot$) oder auch als Molekül ($[M^1]$ oder $[M^2]$) die geringere Ionisierungsenergie (IE) aufweist (Schema 1 a).^[2] Später entwickelten Cooks et al.^[3] eine Methode zur Bestimmung der Protonenaffinität (PA), mit der aus der Dissoziation eines protonierten Molekülpaars $[M^1HM^2]^{++}$ die Protonenaffinität eines Moleküls (M^1 oder M^2) bestimmt werden kann, wenn die des anderen Moleküls (M^2 bzw. M^1) bekannt ist (Schema 1 b).^[4]



Schema 1. Schematische Darstellung des Prinzips der Stevenson-Audier-Regel (a) und der Kinetischen Methode (b).

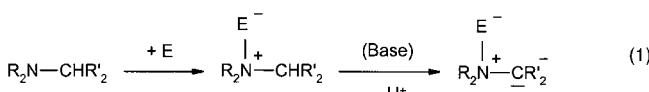
Dank einer Vielzahl weiterer Methoden, die überwiegend mit isolierten Ionen im Hochvakuum von Massenspektrometern, eben der „verdünnten Gasphase“ von 10^{-9} bis 10^{-5} mbar, arbeiten, stehen heute umfangreiche Sammlungen für thermodynamische Daten gasförmiger Ionen, Moleküle und Radikale zur Verfügung.^[5] Diese Datenwelt wächst ständig und wird mehr und mehr auch auf anorganische, element-

[*] Priv.-Doz. Dr. D. Kuck

Fakultät für Chemie, Universität Bielefeld
Universitätsstraße 25, 33501 Bielefeld (Deutschland)
und
Fachbereich Chemie und Chemietechnik
Universität-Gesamthochschule Paderborn
Warburger Straße 100, 33098 Paderborn (Deutschland)
Fax: (+49) 521-106-6417
E-mail: dietmar.kuck@uni-bielefeld.de

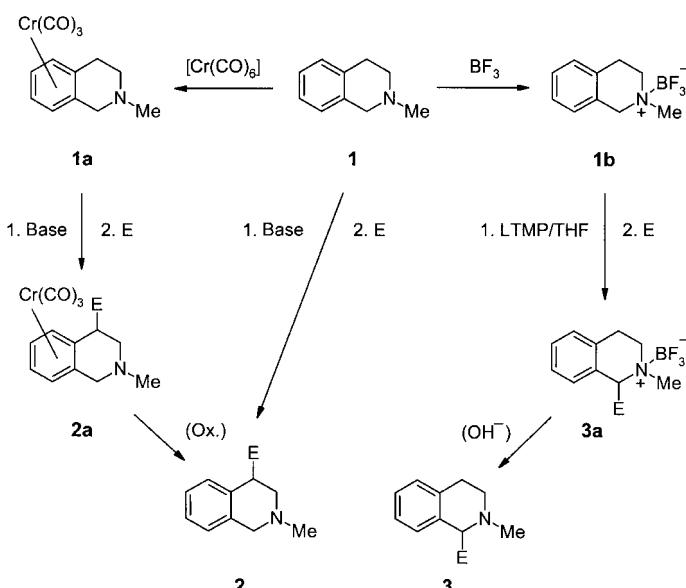
organische und auch biochemische Verbindungen ausge dehnt.^[6]

Von großer Bedeutung sind quantitative Daten für chemische Reaktionen, die durch Brønsted- und Lewis-Säuren katalysiert werden.^[7] So erhöht die Komplexierung von Carbonylverbindungen durch Lewis-Säuren bekanntermaßen die Elektrophilie der Carbonylgruppe, die Acidität der C^α-H-Bindungen und die Dienophilie des Substrats. Die Aktivierung der C^α-H-Bindungen in Nachbarschaft *gesättigter* Funktionalitäten durch Lewis-Säuren ist dagegen oft sehr viel schwieriger. So stehen erst seit jüngster Zeit brauchbare Synthesemethoden für die α -Alkylierung und α -Acylierung tertiärer Amine zur Verfügung.^[8] Dabei führt die Koordination des Stickstoffatoms an Lewis-Säuren E zur Erhöhung der C^α-H-Acidität des Substrats [Gl. (1)].

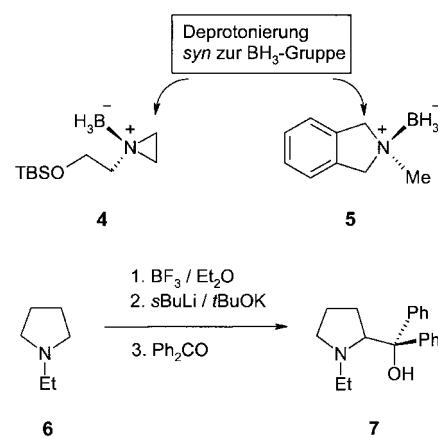


Einige eindrucksvolle Synthesebeispiele aus jüngster Zeit sind in Schema 2 und 3 zusammengestellt. Während *N*-Methyl-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin **1** ohne Lewis-Säure oder nach $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ -Komplexierung zu **1a** mit *n*-Butyllithium an C4 deprotoniert wird,^[9, 10] führt die Komplexierung mit Bortrifluorid (\rightarrow **1b**) zur Deprotonierung an C1.^[11, 12] Anstelle der Komplexe **2a** und der freien Basen **2** entstehen hierbei mit hoher Regioselektivität die leicht isolierbaren Komplexe **3a**, und man gelangt zu den 1-Alkylisoquinolinen **3**. Mit dieser Methode wurde kürzlich die Alkylierung von Tröger-Basen an den Benzylpositionen erheblich verbessert.^[13] Anstelle von Bortrifluorid kann auch Boran verwendet werden.^[11, 14-17] Auch hier verläuft die 1-Alkylierung von **1**, in Analogie zur Sequenz **1** \rightarrow **1b** \rightarrow **3a** \rightarrow **3**, mit sehr guten Ausbeuten.^[15]

Kürzlich wurde diese Methode erfolgreich auf die α -Alkylierung von *N*-Alkylaziridinen angewandt^[18], und es wurde gezeigt, dass der neue Substituent im Komplex **4**



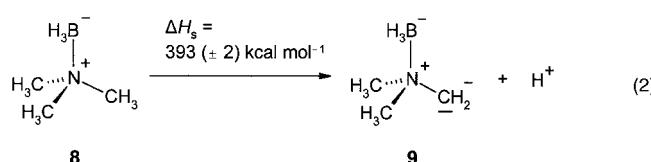
Schema 2. Regioselektive Deprotonierung von freiem und komplexiertem **1**. LTMP = Lithium-2,2,6,6-tetramethylpiperid.



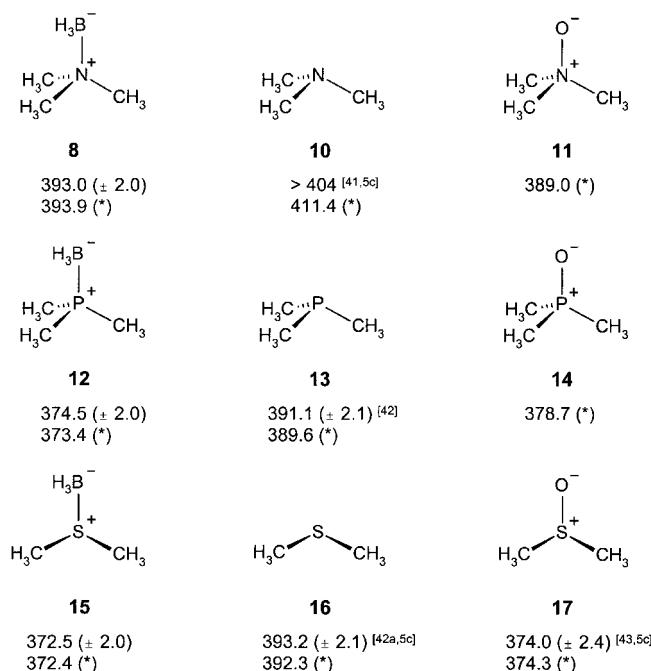
Schema 3. Deprotonierung/Alkylierung Boran-komplexierter tertiärer Amine. TBS = *tert*-Butyldimethylsilyl.

bevorzugt in *syn*-Stellung zum BH₃-Liganden eintritt (Schema 3). Dies konnte auch für den *N*-Methylisoindol-Boran-Komplex **5** bestätigt werden, und darüber hinaus ließen sich bei Verwendung von *sec*-Butyllithium/(-)-Spartein als enantioselektives Deprotonierungsreagens für den alkalierten Komplex hohe *ee*-Werte erzielen.^[17] Bei Verwendung stärkerer Basen, wie solcher vom Lochmann-Schlosser-Typ (z.B. *sBuLi*/KO*tBu*),^[19] lassen sich auch alicyclische Amine wie *N*-Ethylpyrrolidin **6** deprotonieren und so z. B. an Carbonylverbindungen addieren (Schema 3).^[20] Insgesamt gesehen stellt also die Deprotonierung/Alkylierung Boran-komplexierter tertiärer Amine eine erhebliche Erweiterung der schon seit über zwanzig Jahren bekannten Chemie Dipol-stabilisierter Carbanionen dar.^[21-24]

Und was können nun Gasphasen-Untersuchungen zu dieser neueren Chemie in Lösung beitragen? Die Gasphasen-C-H-Aciditäten der flüchtigen Komplexe von Trimethylamin, Trimethylphosphan und Dimethylsulfid mit BH₃ wurden 1997 von Squires et al.^[25] durch Flowing-Afterglow-Massenspektrometrie (FA-MS) oder, genauer, Selected-Ion-Flow-Tube-Massenspektrometrie (SIFT-MS)^[26, 27] untersucht. Diese beeindruckenden Arbeiten zeigen erstmals in quantitativer Weise, wie stark der BH₃-Ligand die α -Acidität aliphatischer Amine, Phosphane und Sulfide (**10**, **13** und **16**, siehe Schema 4) erhöht. Gleichung (2) zeigt prototypisch die



Dissoziation des Trimethylamin-Boran-Komplexes **8** als Brønsted-Säure in der Gasphase. Hier wie auch bei den entsprechenden Trimethylphosphan- und Dimethylsulfid-Addukten **12** bzw. **15** liegt die Aktivierung im Bereich von 18 bis 21 kcal mol⁻¹, d. h., die Gleichgewichtskonstante der Dissoziation der C^α-H-Bindung steigt um $10^{13} < \Delta K_s < 10^{15}$ und ist der Azidifizierung durch das Sauerstoffatom in den entsprechenden Amin-, Phosphan- und Sulfoxiden **11**, **14** bzw. **17** sehr ähnlich (Schema 4).



Schema 4. Brønsted-Aciditäten ΔH_a (in kcal mol^{-1}) gasförmiger Boran-Addukte von **10**, **13** und **16** im Vergleich zu denen der freien Lewis-Basen und ihrer Oxide. Soweit nicht zitiert, stammen die experimentellen und die berechneten (*) Werte von Squires et al.^[25]

Ein schematisches Diagramm derzeit eingesetzter^[28] Flowing-Afterglow-Massenspektrometer, also eines SIFT-Instruments, ist in Abbildung 1 wiedergegeben. Mittels eines Quadrupol-Massenfilters (Q0) werden massenselektierte Ionen in ein ca. 1 m langes Reaktionsrohr eingeschossen, das von einem Heliumstrom unter einem Druck von 0.3–1.4 mbar (ca. 30–140 Pa) durchströmt wird. Aufgrund des relativ hohen Drucks werden die „Reaktant-Ionen“ durch Stöße mit den Heliumatomen schnell auf die Umgebungstemperatur des Gasstroms gebracht („thermalisiert“), und sie können daher mit den durch die Gaseinlässe zugemischten Molekülen stets im thermischen Gleichgewicht reagieren. Die dabei erzeugten Produkt-Ionen erlauben durch Zumischen weiterer Gase entlang des Reaktionsrohres („downstream“) charakteristische Ion-Molekül-Reaktionen wie Protonenübertragungen und H/D-Austausch-Reaktionen. Am Ende

des Strömungsrohres wird das Gasgemisch abgepumpt, und die Ionen werden mittels eines Triple-Quadrupol-Massenspektrometers (triple-stage quadrupole mass spectrometer, TSQ-MS) zunächst in Bezug auf die Massen analysiert; ihre relative Häufigkeit gibt ein Bild des im Rohr eingestellten Gleichgewichts und liefert aufgrund der gut definierten Konzentrations- und Strömungsparameter auch kinetische Informationen. Zu ihrer Identifizierung können die Produkt-Ionen im ersten Quadrupol-Filter (Q1) massenselektiert, in der Zone des zweiten Quadrupols (Q2) durch Kollision mit Stoßgas strukturspezifisch zerschlagen und durch Massenanalyse anhand der dabei entstehenden Fragment-Ionen im dritten Quadrupol (Q3) identifiziert werden.

Squires et al. erzeugten massenselektierte OH^- -Ionen und brachten sie im Strömungsrohr mit den flüchtigen Komplexen **8**, **12** und **15** zur Reaktion. Die durch Deprotonierung entstandenen organischen Anionen [z. B. **9** aus **8**, Gl. (2)] wurden am Ende des Strömungsrohrs durch das Triple-Quadrupol-Massenspektrometer durch stoßinduzierte Fragmentierung (collision-induced dissociation, CID) hinsichtlich ihrer Struktur analysiert. Durch Zuführen von Reaktantgasen bekannter Acidität in das Strömungsrohr kann die Basizität der zuvor „upstream“ erzeugten Anionen sehr genau eingegrenzt werden (Bracketing-Methode), und die Zugabe geeigneter deuterierter Reaktantgase wie D_2O ermöglicht die Ermittlung der Zahl austauschbarer („acidic“) Protonen. Auch die in derartigen Folgereaktionen entstandenen Produkt-Ionen können im TSQ-Analysator hinsichtlich ihrer Masse sowie im CID-Betrieb hinsichtlich ihrer Struktur analysiert werden. So beobachteten Squires et al., dass in das Anion **9** des Trimethylamin-Boran-Komplexes bis zu acht Deuteriumatome eingebaut werden. Die im Folgenden zusammengefassten detaillierten Untersuchungen des Anions **18** aus dem Dimethylsulfid-Boran-Komplex **15** demonstrieren die Stringenz der Methode.

Massenselektierte OH^- -Ionen deprotonieren im Strömungsrohr den Komplex **15** zum $\text{C}_2\text{H}_8\text{BS}^-$ -Ion mit der Ylid-Struktur **18**, dessen Kolloisions-induzierter Zerfall im Triple-Quadrupol-Analysator sich von dem des unabhängig, d. h. sequentiell aus NH_2^- , Me_2S und B_2H_6 erzeugten Isomers **19** in charakteristischer Weise unterscheidet (Schema 5). Nach Ab-initio-Rechnungen ist die Isomerisierung **18** → **19** stark exotherm, weist jedoch eine hohe Aktivierungsbarriere (29 kcal mol^{-1}) auf.^[25b]

Einen klaren Beweis^[25] für die Ylid-Struktur **18** liefert die wiederholte Ion/Molekül-Reaktion mit D_2O im Strömungsrohr, durch die bis zu fünf Deuteronen in das Ion eingebaut werden (**18a**, Schema 6). Entsprechend der carbanionischen Struktur von **18** bildet dieses durch Reaktion mit Lewis-Säuren wie CO_2 die entsprechenden Addukte, z. B. **20**, aus denen aufgrund der Exothermizität der Reaktion das Boran zum Teil oder vollständig „verdampfen“ kann, so dass die Boran-unterstützte α -Funktionalisierung, z. B. von **16** zu **21**, ganz

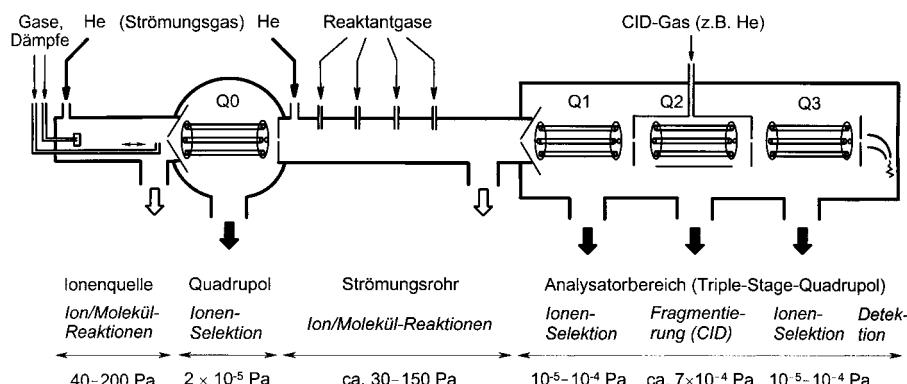
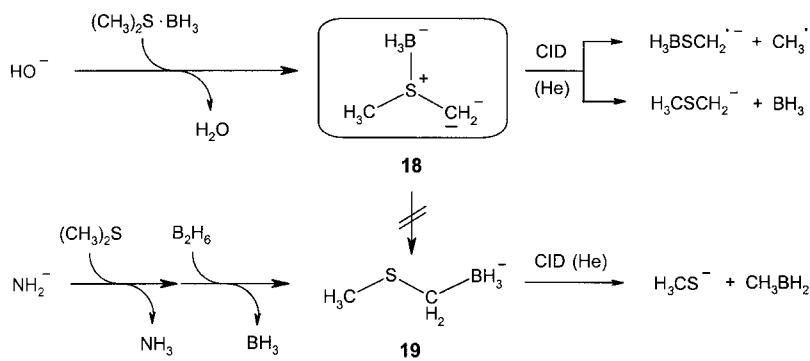
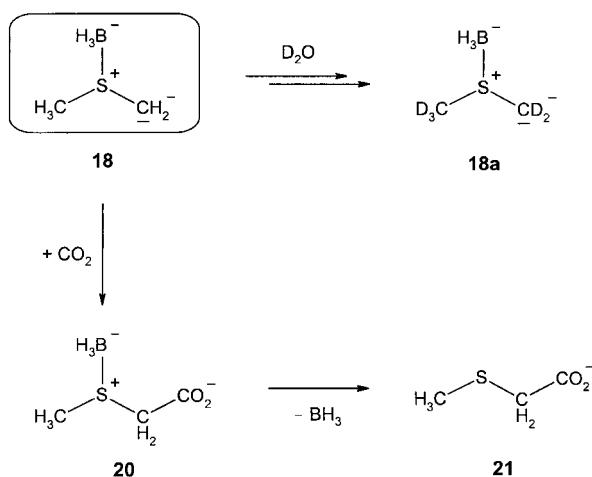


Abbildung 1. Schematische Darstellung eines Flowing-Afterglow-Gerätes. Selektion der Reaktant-Ionen durch den Quadrupol-Massenfilter (Q0) und nachfolgende Analyse der Produkt-Ionen durch das Triple-Quadrupol-Massenspektrometer (Q1/Q2/Q3).



Schema 5. Erzeugung isomerer Anionen $C_2H_8BS^-$ durch Ion/Molekül-Reaktion und Charakterisierung durch stoßinduzierten Zerfall (CID) im SIFT-Massenspektrometer (siehe Abbildung 1).



Schema 6. Charakteristische Ion/Molekül-Reaktionen von 18.

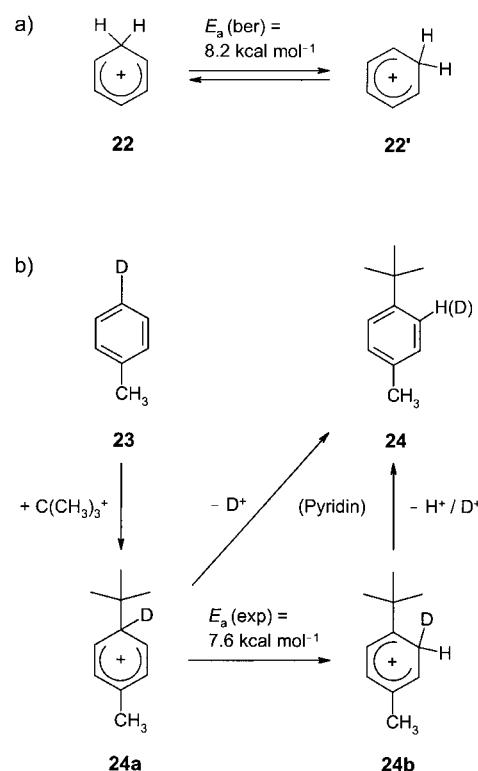
in Analogie zur präparativen Sequenz (siehe Schema 3), abgeschlossen ist.

Auch andere Methoden, die sich die Thermalisierung organischer Ionen in der „dichten“ Gasphase zunutze machen, haben in den vergangenen Jahren die experimentelle Ermittlung von zahlreichen thermodynamischen und auch kinetischen Daten wichtiger organischer Elementarreaktionen ermöglicht. Hierzu zählt neben den Flowing-Afterglow-Techniken auch die von Cacace^[29] entwickelte und von seiner Schule vielfach angewandte^[30] γ -Radiolyse von Gasmischungen unter Drücken von 100 bis 1500 mbar (10^4 – 1.5×10^5 Pa) und bei verschiedenen Temperaturen. Die unter diesen Bedingungen erzeugten Carbokationen reagieren durch Ion/Molekül-Reaktionen und anschließende Neutralisation (z.B. durch Deprotonierung) zu Gemischen neutraler Produkte, aus deren Zusammensetzung oder Struktur nicht nur Rückschlüsse auf den Mechanismus gezogen, sondern auch Aktivierungsparameter ermittelt werden können.

Ein Problem, das inzwischen ein halbes Jahrhundert die Physikalische Organische Chemie beschäftigt, ist die Frage, wie ein Proton im Komplex mit Benzol (**22**) und anderen aromatischen Kernen gebunden wird und wie es sich in diesen Komplexen bewegt (Schema 7).^[31–33] Hierzu wurden in den letzten Jahren ebenfalls zahlreiche Untersuchungen in der „dichten“ Gasphase durchgeführt, u.a. mittels Gasphasen-Radiolyse^[34] sowie mit Flowing-Afterglow-Methoden.^[35] So

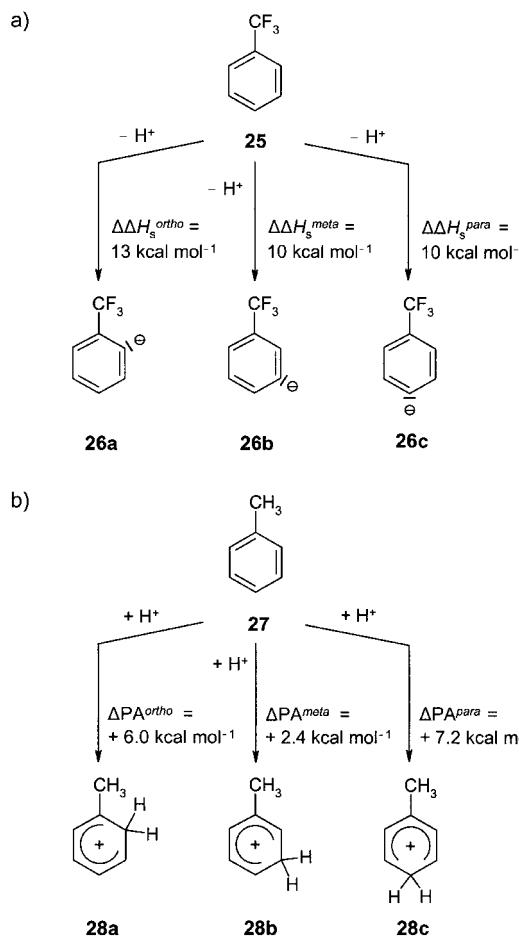
ließ sich aus der Kinetik der Deprotonierung von radiolytisch erzeugten *para*-*tert*-Butyltoluenium-Ionen **24a** und **24b** die Arrhenius-Aktivierungsenergie für die Ringwanderung der Protonen (proton ring walk) in protonierten Alkylbenzolen (Alkylbenzenuum-Ionen) bestimmen (Schema 7b).^[34] Der für einen derartigen Gasphasen-Elementarprozess erstmals experimentell ermittelte Wert ($E_a = 7.6 \pm 0.2$ kcal mol⁻¹) stimmt gut überein mit den neuesten Ab-initio-Rechnungen ($E_a = 7.9$,^[32a] 8.2^[32b] und 7.8 kcal mol⁻¹^[32c]) und auch mit der bereits 1970 von Olah et al.^[36] gemessenen Aktivierungsenergie für die Protonen-Ringwanderung in flüssiger (supersaurer) Phase ($E_a = 10 \pm 1$ kcal mol⁻¹, $\Delta G^\ddagger = 8.0 \pm 1$ kcal mol⁻¹^[36c]); er stellt einen Markstein in der langen Geschichte dieser ubiquitären Isomerisierungsreaktion von Arenium-Ionen dar.

Dass aber auch die verdünnte Gasphase weiterhin ein wichtiges Regime zur Ermittlung intrinsischer thermodynamischer und kinetischer Daten ist, zeigen u.a. neuere Untersuchungen über die Deprotonierung mehrfach CF₃-substituierter Benzole unter den Bedingungen der Fourier-Transform-Ionencyclotronresonanz(FT-ICR)-Massenspektrometrie.^[37] Obwohl FT-ICR-Massenspektrometer i. A. unter sehr gutem Vakuum arbeiten, werden in diesen Geräten heute die durch exotherme Ion/Molekül-Reaktionen erzeugten Ionen routinemäßig durch kurzzeitige Gaspulse effektiv gekühlt, also wiederum thermalisiert. In einem gemeinsamen Versuch zum Vergleich des Deprotonierungsverhaltens von Trifluormethylbenzolen durch starke Basen in Lösung^[38] und in der



Schema 7. Protonen-Ringwanderung a) in Benzenium-Ionen und b) in durch Ion/Molekül-Reaktion in Isobutan (ca. 10⁵ Pa, 47–120 °C) erzeugten 4-*tert*-Butyltoluenium-Ionen **24**.

Gasphase haben die Gruppen um Schlosser, Dmowski und Nibbering^[39] erhebliche Unterschiede zwischen der kinetischen und der thermodynamischen Acidität von Trifluormethylbenzolen in Lösung gefunden. In der Gasphase dagegen beobachtet man eine bemerkenswert konsistente Additivität der Substituenteneffekte: So sinkt die Deprotonierungsenthalpie der C(Arom)-H-Bindung durch eine *ortho*-ständige CF₃-Gruppe um 13 kcal mol⁻¹, d.h., die thermodynamische Acidität steigt fast um den Faktor 10¹⁰, während CF₃-Gruppen in *meta*- oder in *para*-Stellung die Acidität derselben C-H-Bindung um jeweils 10 kcal mol⁻¹ erhöhen, also um mehr als den Faktor 10⁶ (Schema 8a). Die Additivität dieser „lokalen Aciditäten“ von Trifluormethylbenzolen in der Gasphase



Schema 8. a) Erhöhung der lokalen Brønsted-Aciditäten ($\Delta\Delta H_s$) von Trifluormethylbenzol 25 gegenüber Benzol; b) Erhöhung der lokalen Protonenaffinitäten (ΔPA) von Toluol 27 gegenüber Benzol. Hinweis: Es gilt $\Delta H_s(\text{Brønsted-Säure}) \equiv PA([\text{Brønsted-Säure} - \text{H}^+])$.

erinnert stark an die lange bekannte Additivität der lokalen Protonenaffinitäten von Methylbenzolen in der Gasphase (Schema 8b).^[31, 40] Jüngste systematische Ab-initio-Rechnungen zur Additivität der Substituenteneffekte auf die Protonenaffinitäten verschiedener Arene bestätigen dies.^[44]

[1] a) D. P. Stevenson, *Discuss. Faraday Soc.* **1951**, *10*, 35–45; b) H. E. Audier, *Org. Mass Spectrom.* **1969**, *2*, 283–298.

[2] Für eine ausführliche Diskussion und thermochemische Anwendungen siehe: F. W. McLafferty, F. Tureček, *Interpretation of Mass*

Spectra, 4. Aufl., University Science Books, Mill Valley, **1993**, S. 141–144.

- [3] a) S. A. McLuckey, D. Cameron, R. G. Cooks, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 1313–1317; b) R. G. Cooks, J. S. Patrick, T. Koitaho, S. A. McLuckey, *Mass Spectrom. Rev.* **1994**, *13*, 287–339; c) R. G. Cooks, P. S. H. Wong, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 379–386; d) P. B. Armstrong, *J. Mass Spectrom.* **1999**, *34*, 74–78; e) L. Drahos, K. Vékey, *J. Mass Spectrom.* **1999**, *34*, 79–84; f) R. G. Cooks, J. T. Koskinen, P. D. Thomas, *J. Mass Spectrom.* **1999**, *34*, 85–92.
- [4] Für andere Methoden zur Bestimmung thermodynamischer Daten gasförmiger Ionen siehe a) J. E. Bartmess, *Mass Spectrom. Rev.* **1989**, *8*, 297–343; b) J. Szulejko, T. B. McMahon, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7839–7848; c) I. A. Koppel, F. Anvia, R. W. Taft, *J. Phys. Org. Chem.* **1994**, *7*, 717–724; d) G. Bouchoux, J. Y. Salpin, D. Leblanc, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1996**, *153*, 37–48; e) P. G. Wentholt, W. C. Lineberger, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 597–604. f) Ein guter Methodenüberblick findet sich Lit. [5d].
- [5] Einige Datensammlungen in chronologischer Reihenfolge: a) J. L. Franklin, J. G. Dillard, H. M. Rosenstock, J. T. Herron, K. Draxl, F. H. Field, *Ionization Potentials, Appearance Potentials, and Heats of Formation of Gaseous Positive Ions*, US Department of Commerce, NSRDS-NBS 26, Washington, **1969**; b) S. G. Lias, J. F. Liebman, R. D. Levin, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1984**, *13*, 695–808; c) 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; d) E. P. L. Hunter, S. G. Lias, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1998**, *27*, 413–656; e) „NIST Chemistry Webbook“: *NIST Standard Reference Database, Vol. 69* (Hrsg.: W. G. Mallard, P. J. Linstrom), National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, **1998** (<http://webbook.nist.gov>).
- [6] a) R. A. Jockusch, P. D. Schnier, W. D. Price, E. F. Strittmatter, P. A. Demirev, E. R. Williams, *Anal. Chem.* **1997**, *69*, 1119–1126; b) W. D. Price, R. A. Jockusch, E. R. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11988–11989; c) P. D. Schnier, W. D. Price, E. F. Strittmatter, E. R. Williams, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **1997**, *8*, 771–780; d) W. D. Price, P. D. Schnier, E. R. Williams, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 664–673.
- [7] Siehe z.B. bei: a) F. A. Carey, R. J. Sundberg, *Advanced Organic Chemistry*, Plenum, New York, **1993**; b) R. Brückner, *Reaktionsmechanismen: Organische Reaktionen, Stereochemie, moderne Synthesemethoden*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, **1996**.
- [8] Übersicht: S. V. Kessar, P. Singh, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 721–737.
- [9] a) Y. Ito, M. Nakatsuka, T. Saegusa, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 7609–7622; b) J. Blagg, S. J. Coote, S. G. Davies, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1987**, 689–694.
- [10] a) J. Blagg, S. J. Coote, S. G. Davies, B. E. Mobbs, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1986**, 2257–2261; b) J. Blagg, S. G. Davies, B. E. Mobbs, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 619–620.
- [11] S. V. Kessar, P. Singh, R. Vohra, N. P. Kaur, K. N. Singh, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 568–570.
- [12] Zur 1-Lithierung von *N*-Pivaloyl-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin siehe: a) D. Seebach, I. Huber, *Chimia* **1985**, *39*, 233–234; b) D. Seebach, J. Hansen, P. Seiler, J. M. Gromek, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *285*, 1–13; c) D. Seebach, M. A. Syfrig, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 235–236; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 248–249.
- [13] M. Harmata, K. W. Carter, D. E. Jones, M. Kahraman, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 6267–6270.
- [14] M. R. Ebden, N. S. Simpkins, D. N. A. Fox, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 8697–8700.
- [15] V. Ferey, T. Le Gall, C. Mioskowski, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 487–489.
- [16] A. J. Blake, M. R. Ebden, D. N. A. Fox, W.-S. Li, N. S. Simpkins, *Synlett* **1998**, 189–191.
- [17] S. V. Kessar, P. Singh, K. N. Singh, M. Dutt, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 570–571; b) S. V. Kessar, P. Singh in *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*, Vol. 5 (Hrsg.: L. A. Paquette), Wiley, New York, **1995**, S. 2994.
- [18] E. Vedejs, J. T. Kendall, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6941–6942.
- [19] L. Lochmann, J. Pospíšil, D. Lím, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 257–262; b) M. Schlosser, *Pure Appl. Chem.* **1988**, *60*, 1627–1634.
- [20] Siehe zit. Lit. in Lit. [8].
- [21] D. Seebach, D. Enders, *Angew. Chem.* **1975**, *87*, 1–18; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, *14*, 15–32.
- [22] P. Beak, D. B. Beitz, *Chem. Rev.* **1978**, *78*, 275–316.

- [23] A. Krief, *Tetrahedron* **1980**, *36*, 2531–2640.
- [24] A. I. Meyers, L. M. Fuentes, Y. Kubota, *Tetrahedron* **1984**, *40*, 1361–1370.
- [25] a) J. Ren, D. B. Workman, R. R. Squires, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2230–2232; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2230–2232; b) J. Ren, D. B. Workman, R. R. Squires, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 10511–10522.
- [26] J. M. Van Doren, S. E. Barlow, C. H. DePuy, V. M. Bierbaum, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1987**, *81*, 85–100.
- [27] a) S. T. Graul, R. R. Squires, *Mass Spectrom. Rev.* **1988**, *7*, 263–358; b) P. J. Marinelli, J. A. Paulino, L. S. Sunderlin, P. G. Wentholt, J. C. Poutsma, R. R. Squires, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1994**, *130*, 89–105.
- [28] Flowing-Afterglow-Geräte oder SIFT-FA-Massenspektrometer sind nicht im Handel erhältlich.
- [29] F. Cacace, *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 215–222.
- [30] Siehe hierzu z. B. die folgenden Übersichtsartikel: a) M. Speranza, *Mass Spectrom. Rev.* **1992**, *11*, 73–117; b) S. Fornarini, *Mass Spectrom. Rev.* **1996**, *15*, 365–389.
- [31] Übersicht zur Gasphasenchemie des protonierten Benzols und protonierter Alkylbenzole: D. Kuck, *Mass Spectrom. Rev.* **1990**, *9*, 583–630.
- [32] a) S. Sieber, P. von R. Schleyer, J. Gauss, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6987–6988; b) M. N. Glukhovtsev, A. Pross, A. Nicolaides, L. Radom, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 2347–2348; c) E. del Rio, R. López, T. L. Sordo, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 10090–10094.
- [33] Weitere neuere Arbeiten zur Chemie von protoniertem Benzol und protonierten Alkylbenzolen: a) D. Kuck, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1992**, *117*, 441–455; b) F. Cacace, M. E. Crestoni, S. Fornarini, D. Kuck, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1024–1031; c) S. T. Howard, K. Woźniak, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *212*, 1–4; d) R. S. Mason, C. M. Williams, P. D. J. Anderson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1027–1028; e) T. Xu, D. H. Barich, P. D. Torres, J. F. Haw, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 406–414; f) D. Kuck, A. Petersen, U. Fastabend, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1998**, *179/180*, 129–146; g) D. Kuck, U. Fastabend, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1998**, *179/180*, 147–163; h) M. Tanaka, M. Fujiwara, Q. Xu, H. Ando, T. J. Raeker, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 4408–4412; i) P. C. Miklis, R. Ditchfield, T. A. Spencer, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 10482–10489; j) G. Bouchoux, M. Yáñez, O. Mó, *Int. J. Mass Spectrom.* **1999**, *185/186/187*, 241–251; k) M. Mormann, D. Kuck, *J. Mass Spectrom.* **1999**, *34*, 384–394.
- [34] F. Cacace, M. E. Crestoni, S. Fornarini, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6776–6784.
- [35] a) B. Chiavarino, M. E. Crestoni, C. H. DePuy, S. Fornarini, R. Gareyev, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 16201–16208; b) C. H. DePuy, R. Gareyev, S. Fornarini, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1997**, *151*, 41–45; c) S. Fornarini, M. E. Crestoni, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 827–834.
- [36] a) G. A. Olah, R. H. Schlosberg, D. P. Kelly, G. D. Mateescu, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 2546–2548; b) G. A. Olah, R. H. Schlosberg, R. D. Porter, Y. K. Mo, D. P. Kelly, G. D. Mateescu, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 2034–2043; c) G. A. Olah, J. S. Staral, G. Ascensio, G. Liang, D. A. Forsyth, G. D. Mateescu, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 6299–6308.
- [37] Zu Anwendungen der FT-ICR-Massenspektrometrie in der Organischen Chemie siehe: J. S. Pyrek, *Synlett* **1999**, 249–266.
- [38] M. Schlosser, J. Porwisiak, F. Mongin, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 895–900.
- [39] M. Schlosser, F. Mongin, J. Porwisiak, W. Dmowski, H.-H. Büker, N. M. M. Nibbering, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1281–1286.
- [40] J. L. Devlin III, J. F. Wolf, R. W. Taft, W. J. Hehre, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 1990–1992.
- [41] G. I. Mackay, R. S. Hemsworth, D. K. Bohme, *Can. J. Chem.* **1976**, *54*, 1624–1642.
- [42] a) S. Ingemann, N. M. M. Nibbering, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1985**, 837–840; b) siehe auch: J. J. Grabowski, P. D. Roy, R. Leone, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1988**, 1627–1632.
- [43] a) J. B. Cummings, P. Kebarle, *Can. J. Chem.* **1978**, *56*, 1–9; b) J. E. Bartmess, J. A. Scott, R. T. McIver, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 6046–6056.
- [44] a) M. Eckert-Maksić, M. Klessinger, Z. B. Maksić, *J. Phys. Org. Chem.* **1995**, *8*, 435–441; b) M. Eckert-Maksić, M. Klessinger, Z. B. Maksić, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 1251–1257; c) Z. B. Maksić, B. Kovačević, D. Kovaček, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 7446–7453.

„Einfache“ Rutheniumcarbonyle: neue Anwendungsmöglichkeiten der Hieber-Basenreaktion

Anthony F. Hill*

Die Entwicklung immer komplexerer und höher entwickelter Übergangsmetallkatalysatoren mit Hilfe einfallsreicher Entwürfe von Liganden macht große Fortschritte. In dieser Atmosphäre ist es erfrischend und ernüchternd zugleich, wenn sich aus den Ergebnissen früherer Untersuchungen von einfachen metallorganischen Verbindungen wesentliche Erkenntnisse ableiten lassen, die erfolgreich in technisch wichtigen Prozessen verwertet werden können. Letztlich gilt: Je einfacher das System, desto allgemeiner anwendbar sind die daraus gezogenen Lehren. Ein solches System sind die

[*] Dr. A. F. Hill

Centre for Chemical Synthesis, Department of Chemistry
Imperial College of Science, Technology and Medicine
London, SW7 2AY (Großbritannien)
Fax: (+44) 207 594 5804
E-mail: a.hill@ic.ac.uk

Ruthenium(II)-Carbonylchloride, die sich bei der Carbonylierung von handelsüblichem $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ in Alkohol bilden. Die dabei erhaltene gelbe Lösung, die „species of doubtful composition prepared in situ“ enthält,^[1a] wird zur Herstellung zahlreicher Komplexe des Typs $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2\text{L}_2]$ (L = Phosphane, Arsane, Thioether etc.) verwendet.^[1] Ausgehend von diesen Lösungen sind jedoch nicht nur Ruthenium(II)-Carbonyle zugänglich, sondern auch Ruthenium(0)-Carbonyle, wie Bruce und Stone mit der Synthese des binären Komplexes $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ durch Zn-Reduktion erstmals gezeigt haben.^[2] Diese Verbindung, deren Reaktionen in unzähligen Publikationen beschrieben wurden,^[3] wird immer noch bevorzugt nach dieser Methode hergestellt. Wesentliche Ergebnisse dieser frühen Untersuchung sind unter anderem die Isolierung des dimeren Komplexes $[\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_2(\text{CO})_6]$ **1** und der Nachweis, dass die Halogenbrücken leicht und reversibel