

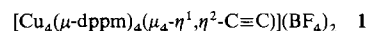
- [3] R. W. Alder, P. R. Allen, S. J. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1267.
- [4] Über die Berechnung der Protonenaffinitäten einer Vielzahl von Verbindungen mit dieser Methode ist berichtet worden: M. J. S. Dewar, K. M. Dieter, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 8075.
- [5] N. Wiberg, J. W. Buchler, *Z. Naturforsch. B* **1964**, *19*, 953–955.
- [6] H.-W. Wanzlick, E. Schikora, *Angew. Chem.* **1960**, *72*, 494; H.-W. Wanzlick, *Angew. Chem.* **1962**, *74*, 129; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1962**, *1*, 75; H.-J. Schönherr, H.-W. Wanzlick, *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 1037–1046, zit. Lit.
- [7] Für eine Diskussion dieser Dimerisierung siehe D. M. Lemal, R. A. Lovald, K. I. Kawano, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 2518; H. E. Winberg, J. E. Carnahan, D. D. Coffman, M. Brown, *ibid.* **1965**, *87*, 2055; N. Wiberg, J. W. Buchler, *Chem. Ber.* **1963**, *96*, 3000.
- [8] A. J. Arduengo III, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11027.
- [9] Die Fähigkeit von *i*Pr-Gruppen, ungewöhnliche Stickstoffumgebungen zu stabilisieren, ist bekannt: H. Bock, H. Göbel, Z. Havlas, S. Liedle, H. Oberhammer, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 193; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 187.
- [10] H. Bredereck, R. Gompfer, K. Klemm, H. Rempfer, *Chem. Ber.* **1959**, *92*, 837.
- [11] Kristalldaten:  $C_{13}H_{28}N_2$ ,  $M_r = 212.4$ , triklin, Raumgruppe  $P1$  (Nr. 2),  $a = 7.5346(11)$ ,  $b = 8.844(2)$ ,  $c = 12.113(3)$  Å,  $\alpha = 110.718(12)$ ,  $\beta = 104.868(12)$ ,  $\gamma = 92.700(9)^\circ$ ,  $V = 721.2(2)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 0.978$  g cm<sup>-3</sup>,  $\lambda = 0.71073$  Å,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.57$  cm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 240$ ,  $T = 173$  K, Kristallgröße  $0.2 \times 0.2 \times 0.2$  mm; Siemens-SMART-Diffraktometer mit Flächendetektor (MoK $\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator). Die Abmessungen der Elementarzelle wurden auf der Basis von 89 Reflexen bestimmt;  $3.0 < 2\theta < 45.0^\circ$ ,  $\omega$ -Scans in Schritten von  $3^\circ$ , Scanzeit 30 s. Innerhalb von 13 h wurde der Kristall zu ca. 40% abgebaut. Daten, die nach ca. 6 h gesammelt wurden, wurden wegen der schlechten Übereinstimmung mit den früheren Daten weggelassen. Insgesamt wurden 1259 Reflexe integriert; darunter waren 977 mit  $I > 2\sigma(I)$ . Es wurden keine Absorptions-, aber Lorentz- und Polarisationskorrekturen durchgeführt. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst; anisotrope Temperaturfaktoren für alle Nichtwasserstoffatome, Wasserstoffatome aus Differenzelektronendichtekarten und unter Annahme idealer Geometrien positioniert. Eine Volle-Matrix-kleinste-Quadrate-Verfeinerung dieses Modells gegen  $F^2$  mit dem SHELXL-93-Programm (SHELXTL Version 5.03, Siemens Analytical X-Ray, Madison, WI, 1994) (144 Parameter) konvergierte zu den endgültigen  $R$ -Werten  $R1 = 0.084$ ,  $wR2 = 0.198$ ,  $S = 1.15$ ; max./min. Rest-Differenzelektronendichten:  $+0.26/-0.22$  e Å<sup>-3</sup> (vgl. Methinwasserstoffatompeaks  $0.39-0.49$  e Å<sup>-3</sup>). Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-26“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336-033; E-mail: teched@chemcrs.cam.ac.uk).
- [12] J. Schmetzer, J. Daub, P. Fischer, *Angew. Chem.* **1975**, *87*, 489; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, *14*, 487; für die Barrierengrößen bei anderen Amidiniumionen siehe R. C. Neumann, V. Jonas, *J. Phys. Chem.* **1971**, *75*, 3532.

## Ein neuartiger, lumineszenter vierkerniger Acetylidokupfer(I)-Komplex – Synthese, Struktur, photophysikalisches Verhalten und Redox Eigenschaften im angeregten Zustand\*\*

Vivian Wing-Wah Yam\*, Wendy Kit-Mai Fung und Kung-Kai Cheung

Alkynylkomplexe interessieren wegen ihrer potentiellen Eigenschaft als nichtlineare optische Materialien und als molekulare Leiter immer mehr<sup>[1]</sup>. Außerdem hat die Fähigkeit von Acetylidoliganden Aufsehen erregt, mit Übergangsmetallen eine Viel-

zahl von Bindungsarten einzugehen, woraus unterschiedlichste ein- und mehrkernige Komplexe resultieren<sup>[2, 3]</sup>. Dies war zusammen mit unseren Untersuchungen des photophysikalischen und photochemischen Verhaltens von mehrkernigen d<sup>10</sup>-Metallkomplexen<sup>[4, 5]</sup> der Anstoß für die vorliegende Arbeit. Wir berichten nun über die Synthese und das Lumineszenzverhalten eines neuartigen vierkernigen Acetylidokomplexes, **1**, der einen



Acetylidoliganden sowohl  $\eta^1$ - als auch  $\eta^2$ -koordinierend enthält [dppm = Methylbis(diphenylphosphan)]. Darüber hinaus wurden seine Redox Eigenschaften im angeregten Zustand und seine Struktur im Kristall bestimmt. **1** ist der erste röntgenographisch charakterisierte vierkernige d<sup>10</sup>-Metallkomplex mit einer  $\mu_4\text{-}\eta^1, \eta^2$ -Acetylidobrücke.

Die Zugabe von  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-dppm})_2(\text{MeCN})_2](\text{BF}_4)_2$  zu einer Lösung von *n*-Butyllithium und Trimethylsilylacetylen in THF unter Stickstoff bei Raumtemperatur führte zur Bildung von **1** in Form luftstabiler, blaßgelber Kristalle. **1** ergab zufriedenstellende C,H-Analysen und wurde durch Positiv-Ionen-FAB-Massenspektrometrie sowie IR- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie charakterisiert. Außerdem wurde seine Struktur im Kristall ermittelt<sup>[6]</sup>.

Abbildung 1 zeigt eine perspektivische Darstellung des Kations in **1** sowie die Numerierung der Atome. **1** hat kristallographische  $C_2$ -Symmetrie. Die vier Kupferatome bilden ein verzerrtes Rechteck, das von den vier  $\mu\text{-dppm}$ -Liganden zu einer

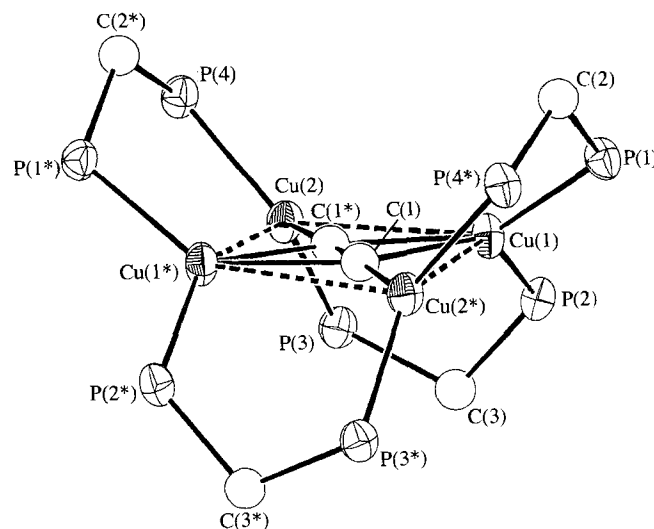


Abb. 1. Perspektivische Darstellung der Struktur des Kations in **1** im Kristall. Die Wasserstoffatome und Benzolringe sind aus Gründen der besseren Übersichtlichkeit nicht gezeigt; thermische Ellipsoide für 20% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wichtige Abstände [Å] und Winkel [°]: Cu(1)-C(1) 2.13(1), Cu(1)-C(1\*) 2.12(1), Cu(2)-C(1\*) 1.91(1), Cu(1)-Cu(2) 3.264(2), Cu(1)-Cu(2\*) 3.245(2), C(1)-C(1\*) 1.26(2), Cu(1)-P(1) 2.273(4), Cu(2)-P(4) 2.236(4), Cu(1)-P(2) 2.270(4), Cu(2)-P(3) 2.230(4); Cu(2)-C(1\*)-C(1) 178.2(4), Cu(1)-Cu(2)-Cu(1\*) 77.26(6), Cu(2)-Cu(1\*)-Cu(2\*) 102.60(6); Ebenen Cu(1)-C(1)-C(1\*) und Cu(1\*)-C(1\*)-C(1) 177.41.

sattelartigen Struktur vervollständigt wird. Eine ähnliche Konfiguration weist  $[\text{Cu}_4(\mu\text{-dppm})_4(\mu_4\text{-S})](\text{PF}_6)_2$  auf<sup>[5]</sup>. Die  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Einheit befindet sich in der Mitte zwischen den vier Kupferatomen und koordiniert an diese sowohl  $\eta^1$ - als auch  $\eta^2$ -artig. Es handelt sich um das erste Beispiel eines vierkernigen d<sup>10</sup>-Kupfer(I)-Komplexes mit  $\mu_4\text{-}\eta^1, \eta^2$ -Acetylidobrücke. Eine solche Koordination ist auch für andere Metallcluster ungewöhnlich<sup>[7]</sup>. Nach den Elektronenzählregeln für kovalente Moleküle

[\*] Dr. V. W.-W. Yam, W. K.-M. Fung, Dr. K.-K. Cheung  
Department of Chemistry  
The University of Hong Kong  
Pokfulam Road  
Hong Kong (Hongkong)  
Telefax: Int. +28 57-1586  
E-mail: wwyam@hkucc.hku.hk

[\*\*] V. W.-W. Y. dankt dem Research Grants Council, der Croucher Foundation und der University of Hong Kong für die finanzielle Unterstützung. W. K.-M. F. dankt der University of Hong Kong für ein Postgraduerten-Stipendium.

sollte die  $C\equiv C$ -Einheit als Sechselektronendonator fungieren. Die Wechselwirkung des  $C\equiv C$ -Liganden mit jeder der  $Cu_2$ -Einheiten entspricht denen in anderen  $\mu$ - $\eta^1, \eta^2$ -Acetylidokomplexen. Um eine optimale Überlappung der beiden  $\pi$ -Orbitale des Acetylidoliganden mit den Valenzorbitalen der vier Kupferatome zu erreichen, müßten die beiden  $Cu_2$ -Einheiten senkrecht zueinander stehen. Die  $\pi$ -artigen Bindungen zwischen der  $C\equiv C$ -Einheit und  $Cu(1)$  bzw.  $Cu(1^*)$  liegen jedoch nahezu in einer Ebene [der Diederwinkel zwischen  $Cu(1)-C(1)-C(1^*)$  und  $Cu(1^*)-C(1^*)-C(1)$  beträgt  $177.41^\circ$ ]. Möglicherweise ist der große Raumananspruch der Phosphinliganden die Ursache für die fehlende orthogonale Anordnung. Ähnliche Bindungsverhältnisse liegen in  $[Ru_4(\mu_4-\eta^1, \eta^2-C_2)(\mu-PPH_2)_2(CO)_{12}]$  **2** vor<sup>[7a]</sup>. Die  $C\equiv C$ -Bindung in **1** ist mit  $1.26(2)$  Å wesentlich kürzer als die in einem vierkernigen Phenylacetylidokupfer(I)-Komplex  $[1.38(5)$  Å]<sup>[7b]</sup>, aber vergleichbar mit der in **2** [ $1.275(11)$  Å]<sup>[7a]</sup>. In dem genannten Phenylacetylidokomplex existiert eine echte  $\pi$ -Bindung zwischen der  $PhC\equiv C$ -Einheit und den beiden  $Cu_2$ -Einheiten, die nahezu senkrecht zueinander stehen [Diederwinkel  $82(1)^\circ$ ]. Auch die Abstände  $Cu(1)-C(1)$ ,  $Cu(1)-C(1^*)$ ,  $Cu(1^*)-C(1)$  und  $Cu(1^*)-C(1^*)$  in **1** sind mit  $2.12(1)$  oder  $2.13(1)$  Å etwas länger als die im Phenylacetylidokomplex  $[1.93(3)-2.18(3)$  Å]<sup>[7b]</sup>. Mit einem Winkel von  $178.2(4)^\circ$  liegt für  $Cu(2)-C(1^*)-C(1)$  eine nahezu lineare Anordnung vor. Die vier Kupferatome bilden annähernd ein Rechteck mit den Kantenlängen  $3.264(2)$  und  $3.245(2)$  Å. Da diese Werte deutlich größer sind als die Summe der van-der-Waals-Radien der Kupferatome ( $2.8$  Å)<sup>[8]</sup>, dürfte kaum eine Metall-Metall-Wechselwirkung vorliegen. Eine ähnliche  $M_4$ -Geometrie zeigt das Komplex-Ion  $[Pd_4(\mu-Cl)_2(\mu-dppm)_4]^{2+}$ <sup>[9]</sup>.

**1** absorbiert in MeCN bei ca. 262 nm. Ursache dürfte ein Intraligandenübergang sein, da freies dppm in dieser Region ebenfalls stark absorbiert. Wegen der guten  $\sigma$ -Donoreigenschaften der  $(C\equiv C)^{2-}$ -Einheit wird die niederenergetische Absorption bei ca. 374 nm wahrscheinlich durch einen Charge-Transfer-Übergang vom Typ  $(C\equiv C)^{2-} \rightarrow Cu_4$  verursacht. Anregung von **1** bei Raumtemperatur mit  $\lambda > 350$  nm erzeugt im festen Zustand und in Lösung eine intensive grüne bzw. grüngelbe Emission ( $\phi_{lum} = 0.22$  in Aceton, Tabelle 1). Die hohe Lebens-

Tabelle 1. Photophysikalische Daten von **1**.

<b>1</b> (T/K)	Absorption $\lambda_{max}/nm$ ( $\epsilon_{max}/L mol^{-1} cm^{-1}$ )	Emission $\lambda_{em}/nm$ ( $\tau_0/\mu s$ )	$\phi_{lum}$
in Aceton (298)	374 (7420)	562 (16.0)	0.22
in Acetonitril (298)	374 sh (6900)	560 (2.9)	–
	262 (62580)		
als Feststoff (298)		509 (9.8)	–
als Feststoff (77)		551	–

dauer des angeregten Zustandes bei Raumtemperatur sowohl im festen Zustand als auch in Lösung verbunden mit der großen Stokes-Verschiebung lassen einen spinverbotenen Übergang aus einem Triplettzustand vermuten. Die Lumineszenz von **1** wird durch Pyridinium-Ionen als Acceptoren in einem oxidativen Elektronentransfer-Prozess gelöscht. Die bimolekulare Geschwindigkeitskonstanten dieser Löschung sind in Tabelle 2 aufgeführt. Das Reduktionspotential des angeregten Zustandes,  $E^\circ(I^{3+}/I^{2+}) = -1.77$  V gegen die gesättigte NaCl-Kalomel-elektrode ( $\lambda = 1.39$  eV,  $RT \ln K_{CV} = 0.584$  V), das durch Untersuchung der oxidativen Löschung mit einer Reihe von strukturverwandten Pyridinium-Ionen bestimmt wurde, drückt ein starkes Reduktionsvermögen aus.

Tabelle 2. Geschwindigkeitskonstanten der Lumineszenzlöschung durch Acceptor-Pyridinium-Ionen  $Q^+$  für **1** in entgastem Aceton ( $0.1$  M  $NBu_4PF_6$ ) bei  $25^\circ C$ .

Reagens [a]	$E(Q^+/Q^0)/V$ [b]	$k_q/L mol^{-1} s^{-1}$ [c]
3,4-Dicyano- <i>N</i> -methylpyridinium	−0.11	$4.05 \times 10^9$
2-Chlor- <i>N</i> -methyl-3-nitropyridinium	−0.37	$7.78 \times 10^9$
4-Cyano- <i>N</i> -methylpyridinium	−0.67	$5.23 \times 10^9$
4-Methoxycarbonyl- <i>N</i> -methylpyridinium	−0.78	$2.59 \times 10^9$
4-Aminoformyl- <i>N</i> -ethylpyridinium	−0.93	$9.17 \times 10^8$
3-Aminoformyl- <i>N</i> -methylpyridinium	−1.14	$9.56 \times 10^7$
<i>N</i> -Ethylpyridinium	−1.36	$1.13 \times 10^7$
4-Methyl- <i>N</i> -methylpyridinium	−1.49	$1.47 \times 10^6$

[a] Alle Kationen außer 3,4-Dicyano-*N*-methylpyridinium und 2-Chlor-*N*-methyl-3-nitropyridinium (Tetrafluorborate) wurden mit Fluorophosphat als Gegenion eingesetzt. [b] Gegen die gesättigte NaCl-Kalomel-elektrode. [c]  $k_q$  ist die um Diffusionseffekte korrigierte Geschwindigkeitskonstante.

### Experimentelles

**1:** Zu einer Lösung von  $0.04$  mL ( $0.30$  mmol) Trimethylsilylacetylen in  $40$  mL wasserfreiem, entgastem THF unter Stickstoff wurden bei Raumtemperatur  $0.18$  mL ( $0.30$  mmol)  $1.6$  M *n*-Butyllithium gegeben.  $500$  mg ( $0.43$  mmol) festes  $[Cu_2(\mu-dppm)_2(MeCN)_2](BF_4)_2$  wurden zugefügt, anschließend wurde das Gemisch  $24$  h bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Einengen zur Trockne wurde der Rückstand dreimal mit je  $8$  mL Aceton extrahiert. Die Lösung wurde filtriert und eingeeengt. Durch Zugabe von *n*-Hexan zu der konzentrierten Lösung wurde **1** in Form luftstabiler, blaßgelber Kristalle ausgefällt. Ausbeute:  $200$  mg,  $46\%$ .  $^1H$ -NMR ( $270$  MHz,  $[D_6]Aceton$ ,  $25^\circ C$ , bezogen auf TMS):  $\delta = 3.74$  (m,  $8H$ ;  $CH_2$ ),  $7.00-7.43$  (m,  $80H$ ; Ph); IR (KBr/Nujol-Verreibung):  $\nu/cm^{-1} = 1057$  s ( $\nu(B-F)$ ); UV/Vis (Aceton):  $\lambda/nm$  ( $\epsilon_{max}/L mol^{-1} cm^{-1}$ ) =  $374$  ( $7420$ ), Positiv-Ionen-FAB-MS: Ionencluster bei  $m/z$   $1901$  [ $M^+$ ]. C,H-Analyse ber. für  $C_{102}H_{88}P_8B_4F_8Cu_4 \cdot H_2O$  (gef.): C  $61.03$  ( $61.13$ ), H  $4.42$  ( $4.45$ ).

Eingegangen am 22. Dezember 1995 [Z 8678]

**Stichworte:** Brückenliganden · Komplexe mit Kohlenstoffliganden · Koordination · Kupferverbindungen · Lumineszenz

- [1] T. B. Marder, G. Lesley, Z. Yuan, H. B. Fyfe, P. Chow, G. Stringer, I. R. Jobe, N. J. Taylor, I. D. Williams, S. K. Kurtz, *ACS Symp. Ser.* **1991**, 455, 605; siehe auch N. J. Long, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 37–56; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 21–38.
- [2] E. Sappa, A. Tiripicchio, P. Braunstein, *Coord. Chem. Rev.* **1985**, 65, 219.
- [3] R. Nast, *Coord. Chem. Rev.* **1982**, 47, 89.
- [4] V. W. W. Yam, W. K. Lee, T. F. Lai, *Organometallics* **1993**, 12, 2383; V. W. W. Yam, W. K. Lee, P. K. Y. Yeung, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 7545; V. W. W. Yam, W. K. Lee, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 2097; V. W. W. Yam, S. W. K. Choi, *ibid.* **1994**, 2057.
- [5] V. W. W. Yam, W. K. Lee, T. F. Lai, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1571.
- [6] a) Kristallstrukturanalyse von **1**:  $[(Cu_4P_8C_{102}H_{88})^{2+} \cdot 2 BF_4^- \cdot 4 (CH_3)_2CO]$ , Formelgewicht  $2221.72$ , orthorhombisch, Raumgruppe *Pccn* (Nr. 56),  $a = 21.290(1)$ ,  $b = 23.019(1)$ ,  $c = 22.882(2)$  Å,  $V = 11213.7(10)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{ber.} = 1.316$  g  $cm^{-3}$ ,  $\mu(MoK\alpha) = 9.25$   $cm^{-1}$ ;  $F(000) = 4576$ ,  $T = 298$  K. Ein blaßgelber Kristall mit den Abmessungen  $0.20 \times 0.15 \times 0.30$  mm wurde zusammen mit etwas Lösungsmittel in einer Glaskapillare auf einem Rigaku-AFC7R-Diffraktometer mit Graphit-Monochromator und  $MoK\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073$  Å) bei  $25^\circ C$  vermessen. Es wurden  $\omega$ - $2\theta$ -Scans mit einem  $\omega$ -Scanwinkel von  $(0.63 + 0.35 \tan \theta)$  und einer Scangeschwindigkeit von  $16.0^\circ min^{-1}$  durchführen (bis zu vier Scans für Reflexe mit  $I < 15 \sigma(I)$ ).  $2\theta_{max} = 45^\circ$ ;  $h$ : 0 bis 24,  $k$ : 0 bis 25,  $l$ : 0 bis 23; drei Standardreflexe, die nach je 300 Reflexen immer wieder vermessen wurden, zeigten keine Intensitätsabnahme. Es wurden Lorentz-, Polarisations- und empirische Absorptionskorrekturen auf der Basis des  $\psi$ -Scans von vier starken Reflexen durchgeführt (minimale und maximale Transmissionsfaktoren  $0.925$  bzw.  $1.000$ ). 8022 unabhängige Reflexe wurden gemessen. 3357 Reflexe mit  $I > 3 \sigma(I)$  wurden als beobachtet eingestuft und für die Strukturanalyse verwendet. Die Raumgruppe wurde aus systematischen Auslöschungen bestimmt. Die Struktur wurde mit Patterson-Methoden gelöst und durch Fourier-Methoden erweitert (PATY [6b]). Die Verfeinerung erfolgte nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit voller Matrix unter Verwendung des TeXsan-Software-Pakets [6c] auf einem Silicon-Graphics-Indy-Rechner. Nur die sechs Schweratome (Kupfer und Phosphor) wurden anisotrop verfeinert. 56 Wasserstoffatome auf berechneten Positionen mit  $1.3$ mal so großen thermischen Parametern wie die an sie gebundenen C-Atome wurden nicht verfeinert. Die Konvergenz für 311 Variable mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen  $F$  mit  $w = 4 F_0^2 / \sigma^2(F_0^2)$ , wobei  $\sigma^2(F_0^2) = [\sigma^2(I) + (0.012 F_0^2)^2]$  für 3357 Reflexe mit  $I > 3 \sigma(I)$  galt, wurde bei  $R = 0.074$

und  $wR = 0.085$  mit einer Genauigkeit (GoF) von 3.00 erreicht.  $(\Delta/\sigma)_{\max} = 0.04$  für das Komplex-Kation. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-23“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336-033; E-mail: teched@chemcrs.cam.ac.uk); b) PATTY: P. T. Beurskens, G. Admiraal, G. Beurskens, W. P. Bosman, S. Garcia-Granda, R. O. Gould, J. M. M. Smits, C. Smykalla, 1992, The *DIREDF* program system, Technical Report of the Crystallography Laboratory, University of Nijmegen, Niederlande; c) *TeXsan*: Crystal Structure Analysis Package, Molecular Structure Corporation, 1985 und 1992.

- [7] a) M. I. Bruce, M. R. Snow, E. R. T. Tiekink, M. L. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 701; b) M. G. B. Drew, F. S. Esho, S. M. Nelson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 1347.  
 [8] J. C. Slater, *J. Chem. Phys.* **1964**, 41, 3199.  
 [9] P. Braunstein, M. A. Luke, A. Tiripicchio, M. T. Camellini, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 802–803; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 768–770.

## Metallpinacolate als Zwischenprodukte bei der reduktiven Kupplung von Aceton in Gegenwart von Uranreagentien

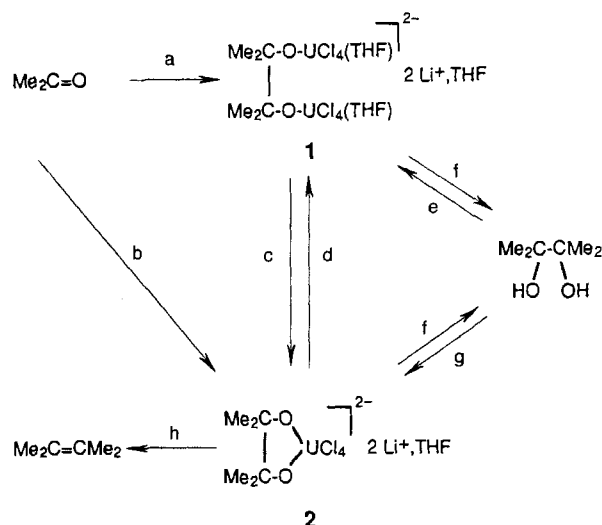
Olivier Maury, Claude Villiers und Michel Ephritikhine\*

Die reduktive Kupplung von Carbonylverbindungen in Gegenwart von niedervalenten Metallverbindungen ist eine äußerst nützliche Reaktion in der organischen Synthesechemie. Viel Mühe wurde darauf verwendet, die Effektivität der Reaktion zu verbessern und deren Mechanismus zu verstehen<sup>[1]</sup>. Ausgehend von  $\text{TiCl}_4$  oder  $\text{TiCl}_3$  und einer Reihe von Reduktionsmitteln wurden Titanreagentien hergestellt und zur Kupplung von Ketonen eingesetzt. Die Art der Produkte, Dirole oder Alkene, hängt dabei stark vom eingesetzten Titanreagens und den Versuchsbedingungen ab<sup>[2]</sup>. Eine vollständige Erklärung für die erhaltenen Resultate fehlt noch immer<sup>[3]</sup>.

Für uns schien es von Interesse, die Wirksamkeit von Uranverbindungen bei diesen Reaktionen zu prüfen. Urankomplexe und Komplexe von Elementen der Gruppe 4 sind sich hinsichtlich ihrer Struktur und Reaktivität sehr ähnlich. So konnten mit hochreaktivem Uranpulver aromatische Ketone reduktiv gekuppelt werden<sup>[4]</sup>. Darüber hinaus können paramagnetische Urankomplexe anhand ihrer NMR-Spektren identifiziert werden, und sie kristallisieren meist gut, was sie zu wertvollen Hilfsmitteln für mechanistische Studien in der organischen Synthesechemie macht<sup>[5, 6]</sup>. Wir berichteten, daß sich in Gegenwart von Urantetrachlorid und Natriumamalgam Benzophenon reduktiv kuppeln läßt. Zum ersten Mal konnten wir nun das bislang nur postulierte Pinacolat-Zwischenprodukt isolieren, charakterisieren und in das entsprechende Alken, Tetraphenylethen, überführen<sup>[6]</sup>. In der Folge fanden wir, daß auch aliphatische Ketone solche Kupplungen eingehen und in Gegenwart von  $\text{UCl}_4$  und Na/Hg oder Li/Hg in guten Ausbeuten Pinacole oder Alkene ergeben. Die Reaktion des einfachsten Ketons, Aceton, wurde genauer untersucht. Dadurch konnten detailliertere Kenntnisse über die Art der Zwischenprodukte und der einzelnen Prozesse bei der Kupplung und Sauerstoffabspaltung erhalten

werden. Genauer untersucht wurde ebenfalls der Einfluß des Reduktionsmittels bei diesen nach Art der McMurry-Reaktion ablaufenden Prozessen.

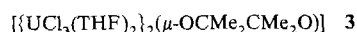
Aceton reagierte in THF mit  $\text{UCl}_4$  und Li/Hg im Molverhältnis 1:1:1 zum zweikernigen Pinacolatokomplex **1** (Schema 1).



Schema 1. Synthese, gegenseitige Umwandlung und Sauerstoffabspaltung der Pinacolatokomplexe **1** und **2**. Reagentien (Molverhältnis) und Reaktionszeiten: a:  $\text{Me}_2\text{CO}$ ,  $\text{UCl}_4$ , Li/Hg (1:1:1), 3 h; b:  $\text{Me}_2\text{CO}$ ,  $\text{UCl}_4$ , Li/Hg (2:1:2), 8 h; c: **1**,  $\text{Me}_2\text{CO}$ , Li/Hg (1:2:2), 4 h; d:  $\text{UCl}_4$ , 1 h; e:  $[\text{U}(\text{NET}_2)_2\text{Cl}_3(\text{THF})]$ , Pinacol, LiCl (2:1:2), 2 h; f:  $\text{H}_2\text{O}$ , 10 min; g:  $[\text{U}(\text{NET}_2)_2\text{Cl}_2]$ , Pinacol, LiCl (1:1:2), 2 h; h: 2 Li/Hg, 24 h. Alle Reaktionen in THF bei 20 °C, ausgenommen Reaktion (h), bei 65 °C. Die Art der Koordination der THF-Moleküle in **1** und **2** ist nicht bekannt; das Uranatom haben wir – wie es dem häufigsten Fall entspricht – in den Formeln als sechsfach koordiniert wiedergegeben.

Dieser konnte nach 3 h Rühren bei 20 °C und anschließender Filtration und Kristallisation als grünliches Pulver in 90% Ausbeute erhalten werden. Setzte man die Komponenten dagegen im Molverhältnis 2:1:2 ein, wurde der grüne einkernige Komplex **2** gebildet. Diesen erhielt man auch in fast quantitativer Ausbeute aus **1** und zwei Äquivalenten Aceton in Gegenwart von Li/Hg. Die Komproportionierung von **2** mit  $\text{UCl}_4$  ergab **1**. Durch unabhängige Synthesen konnten **1** und **2** durch Alkoholyse der Amido(chloro)uran-Komplexe  $[\text{U}(\text{NET}_2)_2\text{Cl}_3(\text{THF})]$  und  $[\text{U}(\text{NET}_2)_2\text{Cl}_2]$ <sup>[7]</sup> mit Pinacol in THF in Gegenwart von LiCl erhalten werden. Die Komplexe **1** und **2** wurden elementaranalytisch (C, H, Cl) charakterisiert. In den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren zeigen die Methylgruppen bei  $\delta = +108$  bzw.  $+26$ <sup>[8]</sup> sehr stark verschobene paramagnetische Signale.

Neue Befunde zeigten sich, wenn Na/Hg anstelle von Li/Hg verwendet wurde. Die Reaktion von Aceton mit  $\text{UCl}_4$  und Na/Hg im Molverhältnis 1:1:1 lieferte jetzt als Hauptprodukt den neutralen Pinacolatokomplex **3** (Ausbeute > 60%) und NaCl. Beim Molverhältnis 2:1:2 wurde in ähnlicher Ausbeute als Hauptprodukt der neutrale Pinacolatokomplex **4** gebildet.



Durch Aldolisierung wurden noch weitere Produkte gebildet. Die Reaktionen mit Na/Hg dauerten bis zur vollständigen Umsetzung drei Tage und sind damit deutlich langsamer als die Reaktionen mit Li/Hg. Die Komplexe **3** und **4** können auf unabhängigem Weg auch aus  $[\text{U}(\text{NET}_2)_2\text{Cl}_3(\text{THF})]$  bzw.  $[\text{U}(\text{NET}_2)_2\text{Cl}_2]$

\* Dr. M. Ephritikhine, O. Maury, Dr. C. Villiers  
 Service de Chimie Moléculaire, DSM, DRECAM, CNRS URA 331  
 CEA Saclay, F-91191 Gif-sur-Yvette (Frankreich)  
 Telefax: Int. +1/69086640  
 E-mail: ephri@nanga.saclay.cea.fr