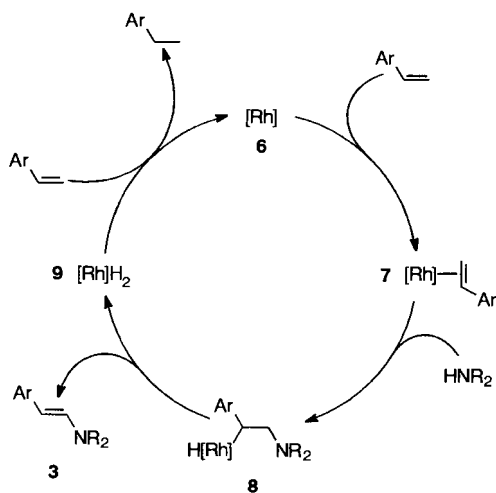


Michael-Reaktion zum Hydroaminierungsprodukt reagiert, läßt sich beispielsweise in 18% Ausbeute zum Enamin umsetzen, allerdings wird auch das Hydroaminierungsprodukt nachgewiesen. Prinzipiell sollten weitere funktionalisierte aliphatische Olefine in Enamine umwandelbar sein.

Die oxidative Aminierung und die gleichzeitige Hydrierung eines weiteren Olefinmoleküls läßt einen Mechanismus ähnlich dem der oxidativen Silylierung plausibel erscheinen (Schema 3).^[13] Wir postulieren, daß die katalytisch aktive Spezies 6



Schema 3. Postulierter Mechanismus der oxidativen Aminierung. Ar = Aryl; R = Alkyl, Aryl.

mit dem Olefin unter Bildung des η^2 -Komplexes 7 reagiert. Durch nucleophilen Angriff desamins an das so aktivierte Olefin entsteht die Rh-Alkylaminverbindung 8, β -H-Eliminierung führt dann zur Rh-H-Spezies 9 und dem Enamin 3. Aus 9 und einem weiteren Olefinmolekül wird die aktive Spezies 6 zurückgebildet. Interessanterweise wird nur das Styrol hydriert, was mit dessen leichter Hydrierbarkeit erklärt wird.^[14] Anders als bei der palladiumkatalysierten oxidativen Aminierung mit Benzochinon als Oxidationsmittel wirkt hier das im Überschuß eingesetzte Olefin als Oxidans. Die Ausbeute an Enamin wird mit abnehmendem Styrol-Amin-Verhältnis geringer.

Wir haben also eine Methode entwickelt, die erstmals oxidative Aminierungen einfacher Olefine ermöglicht. Die resultierenden Enamine lassen sich als reaktive Zwischenprodukte weiter umsetzen,^[15] so daß neue Kaskadenprozesse möglich sein sollten. Von besonderer Bedeutung ist die ausgezeichnete Regioselektivität der Reaktion, die einen Anhaltspunkt dafür liefert, daß Übergangsmetallkatalysierte Reaktionen einfacher Olefine mit Nucleophilen im Anti-Markownikow-Sinn möglich sind.

Experimentelles

Alle Versuche wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit durchgeführt. Die Chemikalien wurden nach üblichen Vorschriften getrocknet und unter N_2 oder Ar aufbewahrt. $[Rh(cod)_2]BF_4$ wurde gemäß Lit. [16] hergestellt.

Durchführung der Katalyseversuche: 45.0 mg (0.11 mmol) $[Rh(cod)_2]BF_4$ und 58.0 mg (0.22 mmol) PPh_3 werden unter Argon in 10.0 mL THF suspendiert. Durch Zugabe von 4.40 mmol desamins entsteht eine gelbe Lösung, zu der das Olefin gegeben wird. Anschließend wird 20 h unter Rückfluß erhitzt. Die Reaktionsansätze werden destillativ aufgearbeitet oder zu den entsprechenden Alkylaminen hydriert (48 h, 1 bar H_2 , 0.5 g fünfproz. Pd/C). Nach Abfiltrieren vom Hydrierkatalysator wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand mit 20.0 mL Dichlormethan aufgenommen. Nach Ausschütteln mit fünfproz. Salzsäure (3×20.0 mL) werden die vereinigten wäßrigen Phasen mit NaOH-Plättchen vorsichtig auf pH 9 gebracht und mit Dichlormethan (3×200 mL) ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach

Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird das Produkt säulenchromatographisch gereinigt und im Hochvakuum getrocknet. Die Produkte wurden durch 1H -NMR- und ($DEPT$ -) ^{13}C -NMR-Spektroskopie sowie GC-MS charakterisiert. Die Ausbeute (bezogen auf das Amin) wurde gaschromatographisch mit Hexadecan als internem Standard bestimmt.

Eingegangen am 17. März 1997 [Z 10246]

Stichwörter: Aminierungen · Enamine · Homogene Katalyse · Oxidationen · Rhodium

- [1] D. M. Roundhill, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 1.
- [2] G. Heiler, H. J. Mercker, D. Frank, R. A. Reck, R. Jäckh in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Vol. A2 (Hrsg.: W. Gerhartz), 5. Aufl., VCH, Weinheim, **1985**, S. 1.
- [3] R. Taube in *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds* (Hrsg.: B. Cornils, W. A. Herrmann), VCH, Weinheim, **1996**, S. 507.
- [4] D. R. Coulson (Du Pont), US 3.758.586, **1973** [*Chem. Abstr.* **1973**, 79, P125808g]; *Tetrahedron Lett.* **1971**, 429.
- [5] D. Steinborn, B. Thies, I. Wagner, R. Taube, *Z. Chem.* **1989**, 29, 333.
- [6] A. L. Casalnuovo, J. L. Calabrese, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 6738.
- [7] L. S. Hegedus, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1147; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 1113.
- [8] M. R. Gagné, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 275.
- [9] R. C. Larock, T. R. Hightower, L. A. Hasvold, K. P. Peterson, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 3584.
- [10] E. Mutschler, *Arzneimittelwirkungen*, 6. Aufl., Wiss. Verlagsges., Stuttgart, **1991**; W. Forth, D. Henschler, W. Rummel, K. Starke, *Pharmakologie und Toxikologie*, 6. Aufl., Bibliographisches Institut, Mannheim, **1992**.
- [11] J. Tsuji in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 7 (Hrsg.: B. M. Trost), Pergamon, Oxford, **1991**, S. 449.
- [12] J.-J. Brunet, D. Neibecker, K. Philippot, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 3877.
- [13] R. Takeuchi, H. Yasue, *Organometallics* **1996**, 15, 2098.
- [14] H. Takaya, R. Noyori in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 8 (Hrsg.: B. M. Trost), Pergamon, Oxford, **1991**, S. 443.
- [15] P. W. Hickmott, *Tetrahedron* **1982**, 38, 1975.
- [16] R. R. Schrock, J. A. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 3089.

Zum Mechanismus der McMurry-Reaktion**

Martin Stahl, Ulrich Pidun und Gernot Frenking*

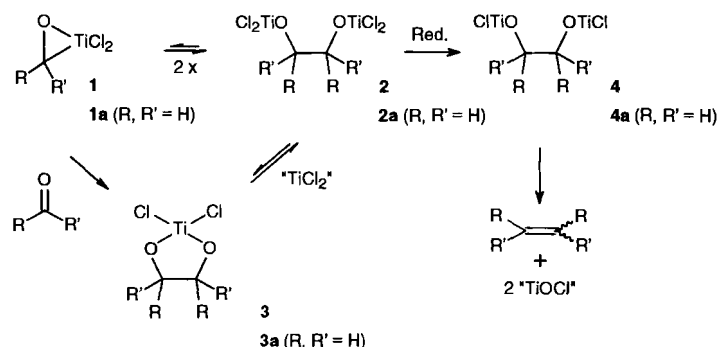
Reduktive Kupplungen von Carbonylverbindungen mit niedervalenten Titanspezies sind eine bedeutende Synthesemethode in der Organischen Chemie. Die eindrucksvolle Vielfalt von Alkenen, die auf diese Weise zugänglich sind, stand lange Zeit im Kontrast zu geringen Kenntnissen über den Reaktionsmechanismus. Erst in den letzten Jahren wurden Experimente durchgeführt, die neue Ansatzpunkte für ein mechanistisches Verständnis geben. Der aktuelle Stand der Forschung auf diesem Gebiet ist kürzlich in einem Übersichtsartikel zusammengefaßt worden.^[1]

In der Regel wird die Reaktion mit $TiCl_3$ und einem Reduktionsmittel wie $LiAlH_4$, Zn/Cu oder Mg durchgeführt. Man nahm lange Zeit an, daß sich zunächst hochdisperse Ti^0 -Partikel bilden, auf deren Oberfläche nach Zugabe der Carbonylkomponente Ketylradikale entstehen und miteinander kuppeln sollten.^[2–4] Arbeiten von Fürstner et al. und Bogdanović et al. lie-

[*] Prof. Dr. G. Frenking, Dr. M. Stahl, Dr. U. Pidun
Fachbereich Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, D-35032 Marburg
Telefax: Int. + 6421/282189
E-mail: frenking@ps1515.chemie.uni-marburg.de

[**] Theoretische Untersuchungen metallorganischer Verbindungen, 27. Mitteilung. Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (SFB 260, Graduiertenkolleg Metallorganische Chemie) und den Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 26. Mitteilung: R. K. Szilagy, G. Frenking, *Organometallics*, im Druck.

fern jedoch deutliche Hinweise darauf, daß bei Verwendung von Zn/Cu in Dimethoxyethan (DME) ein alternativer Reaktionsweg befolgt wird.^[5, 6] Diese Autoren schlugen anstelle des radikalischen einen nucleophilen Mechanismus vor, der in Schema 1 dargestellt ist.^[1]



Schema 1. Der von Fürstner und Bogdanović für die McMurry-Reaktion postulierte nucleophile Reaktionsmechanismus [1].

Weil die postulierten Intermediate 1–4 bisher nicht experimentell charakterisiert werden konnten und das Energieprofil des von Fürstner und Bogdanović aufgestellten Mechanismus ungeklärt ist, führten wir eine quantenchemische Studie des Reaktionsprofils durch. Wir verwendeten dazu die Dichtefunktionaltheorie (DFT)^[7] und Formaldehyd als Modell-Carbonylverbindung. Die stationären Punkte der Reaktion wurden auf der Singulett-Energiehyperfläche lokalisiert und durch Berechnung der Hesse-Matrix als Minima oder Übergangsstrukturen charakterisiert. Eine weitere Charakterisierung des Reaktionsprofils erfolgte durch die Berechnung der intrinsischen Reaktionskoordinate (IRC).^[16]

Drei experimentelle Beobachtungen führten zur Formulierung des Ti^{II} -Komplexes 1 als Ausgangspunkt des postulierten nucleophilen Mechanismus: a) Reines $TiCl_3$ in DME wird von Zn/Cu nicht reduziert. b) Erst nach Zugabe der Carbonylverbindung findet eine Reduktion statt. Ein Komplex aus $TiCl_3$ und der Carbonylverbindung wurde IR-spektroskopisch beobachtet, und es konnte gezeigt werden, daß pro Äquivalent Ti nur ein Reduktionsäquivalent verbraucht wird.^[6] c) Der entstehende Komplex 1 wurde als side-on-kordinierter Carbonylkomplex formuliert, weil man bei niedriger Temperatur aus mit D_2O versetzten Reaktionsmischungen den entsprechenden sekundären α -deutierten Alkohol erhält.^[6] Side-on-kordinierte Formaldehydkomplexe früher Übergangsmetalle sind bekannt,^[7] und sie gehen in vielen Fällen C-C-Kupplungsreaktionen ein.^[17, 18] Tatsächlich ist das einzige Energieminimum, das wir in unseren Berechnungen für den Komplex von CH_2O mit $TiCl_2$ finden konnten, die side-on-kordinierte Struktur 1a (Abb. 1) mit einer pseudo-tetraedrischen Umgebung am Titan. Die C-O-Bindungslänge liegt mit 1,399 Å näher an der einer typischen C-O-Einfachbindung (1,43 Å^[19]) als an der von freiem Formaldehyd (1,21 Å^[20]). Man kann die Verbindung daher als ein Titanaoxacyclopropan bezeichnen und dem Titanzentrum die formale Oxidationszahl IV zuweisen.

Bei Raumtemperatur kann die Reaktion durch Zugabe von Wasser auf der Stufe des Pinakols angehalten werden.^[6] Dies wurde mit der Bildung des Pinakolatkomplexes 2 erklärt, in dem die Titanzentren die formale Oxidationsstufe III haben müssen, weil bis zu dieser Stufe der Reaktion nur ein Reduktionsäquivalent pro Äquivalent Titan verbraucht wird. Eine reversible Disproportionierung zu einem Ti^{IV} -Pinakolatkom-

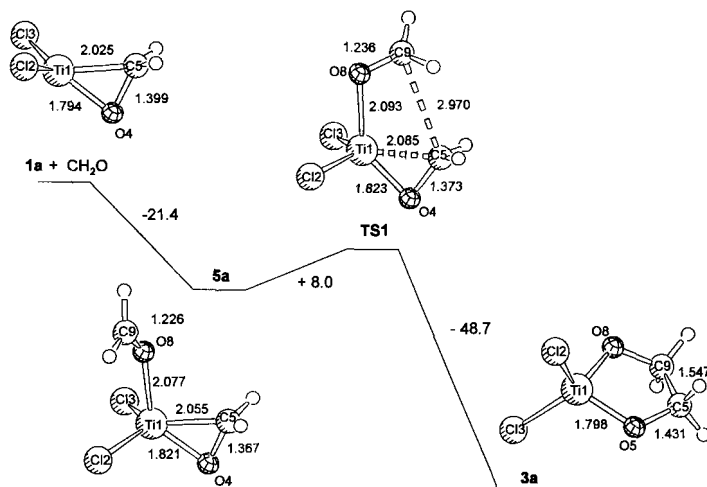


Abb. 1. Energieprofil und Strukturen der stationären Punkte für die intramolekulare C-C-Kupplung; Bindungslängen [Å] und um die Nullpunktschwingungsenergie korrigierte Reaktionsenergien [kcal mol⁻¹] auf B3LYP/II-Niveau.

plex 3 und einer schwerlöslichen Ti^{II} -Verbindung wurde experimentell beobachtet.^[6] Während Fürstner und Bogdanović lediglich die C-C-Kupplung 1 → 2 in Betracht zogen, fanden wir, daß die Reaktion 1 → 3 ebenfalls ein energetisch günstiger Weg ist. Abbildung 1 zeigt die Strukturen und das Reaktionsprofil für die Reaktion 1a + CH_2O → 3a. Der Komplex 1a bildet als Lewis-Säure mit einem weiteren Molekül Formaldehyd zunächst das Addukt 5a. Dieser Komplex ist das einzige Energieminimum, in dem zwei CH_2O -Moleküle an ein $TiCl_2$ -Fragment koordiniert sind. Strukturen mit zwei side-on- oder zwei end-on-kordinierten Molekülen Formaldehyd konnten nicht lokalisiert werden. Die Bildung des Adduktes 5a ist mit -21.4 kcal mol⁻¹ exotherm. Eine Serie von LST-Optimierungen (linear synchronous transit) ergab, daß die Addition von Formaldehyd an 1a ohne Aktivierungsbarriere verläuft. Der end-on-kordinierte Formaldehyd kann mit einer Barriere von nur 2.9 kcal mol⁻¹ um die Ti-O-Bindung rotieren und beschreibt dabei einen Halbkreis über der $TiCl_2$ -Einheit. Die Übergangsstruktur dieser Rotation (in Abb. 1 nicht gezeigt) ist C_s -symmetrisch mit antiperiplanarer Orientierung der beiden Kohlenstoffatome. Der end-on-kordinierte Formaldehyd kann aber auch um die Ti-O-Achse in Richtung des anderen C-Atomes rotieren. Findet dabei gleichzeitig eine Rotation um die C-O-Bindung statt, dann führt diese Bewegung zum Übergangszustand TS1 für die Bildung des Pinakolatkomplexes 3a. Dieser Schritt ist mit einer Aktivierungsbarriere von lediglich 8.0 kcal mol⁻¹ verbunden. Die lange C-C-Bindung (2.97 Å) in TS1 und die nur schwach ausgeprägte Verlängerung der Ti1-C5- und O8-C9-Bindungen sprechen, in Übereinstimmung mit dem Hammond-Postulat, für einen frühen Übergangszustand. Die Reaktion 5a → 3a verläuft mit -40.7 kcal mol⁻¹ stark exotherm. Der Pinakolatkomplex 3a besteht aus einem Fünfring, der einen O-C-C-O-Diederwinkel von 31.1° aufweist. Die C-C-Bindung hat mit 1.547 Å die Länge einer Einfachbindung.^[19]

Die Ergebnisse der Berechnungen für die intermolekulare C-C-Kupplung über die Dimerisierung $2 \times 1a \rightarrow 2a$ (Schema 1) sind in Abbildung 2 dargestellt. Ein unsymmetrischer Übergangszustand TS2 wurde lokalisiert, der zum zweikernigen Pinakolatkomplex 2a führt. Dabei behält einer der beiden Titanaoxacyclopropankomplexe 1a weitgehend die Minimumstruktur bei, während der Ti-O-C-Winkel des anderen aufgeweitet ist. Dies ermöglicht die Bildung der C-C-Bindung. Die dabei entstehende Koordinationslücke an Ti_6 wird durch einen der

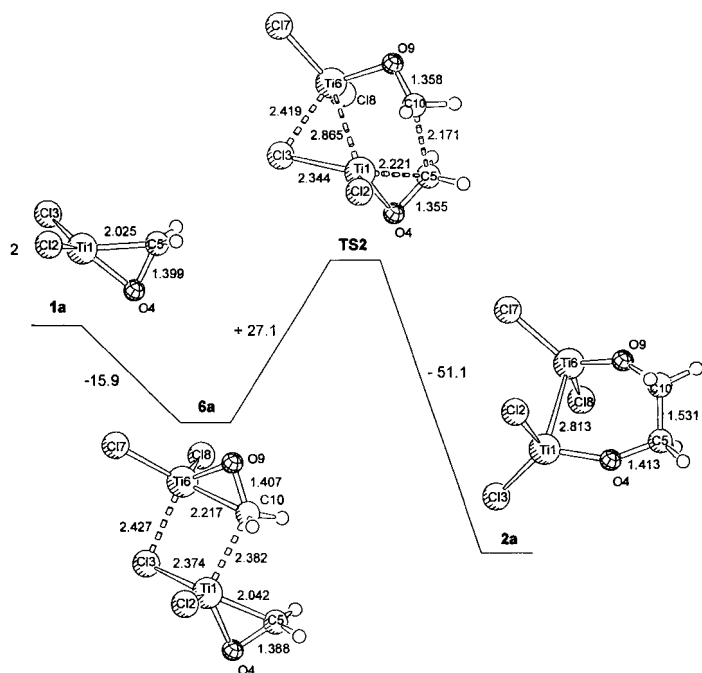


Abb. 2. Energieprofil und Strukturen der stationären Punkte für die intermolekulare C-C-Kupplung; Bindungslängen [Å] und um die Nullpunktschwingungsenergie korrigierte Reaktionsenergien [kcal mol⁻¹] auf B3LYP/II-Niveau.

Chlorliganden (Cl3) des Reaktionspartners besetzt, der nun eine Brücke zwischen den beiden Titanzentren bildet. Der C-C-Abstand von 2.171 Å und die deutliche Pyramidalisierung an C10 zeigen, daß es sich im Vergleich zu TS1 um einen späten Übergangszustand handelt. IRC-Rechnungen beweisen, daß das Addukt **6a** durchlaufen werden muß, bevor sich die C-C-Bindung bilden kann. **6a** ist 15.9 kcal mol⁻¹ stabiler als zwei Moleküle **1a**. Die Aktivierungsbarriere für den C-C-Kupplungsschritt **6a** → **2a** beträgt 27.1 kcal mol⁻¹. Die Gesamtreaktion hat also eine Aktivierungsbarriere von 11.2 kcal mol⁻¹. Der Pinakolatkomplex **2a** ist 24.0 kcal mol⁻¹ stabiler als **6a**. Das auffälligste Merkmal von **2a** ist der lange Ti-Ti-Abstand von 2.813 Å. Die schwache Ti-Ti-Bindung^[21] führt zu einer elektronischen Closed-shell-Konfiguration von **2a**, während das postulierte Intermediat **2** (Schema 1) ursprünglich ohne Ti-Ti-Bindung formuliert wurde.^[6] Trotz sorgfältiger Suche konnte kein anderes Energieminimum für den Komplex **2** gefunden werden. Insbesondere gelang es nicht, eine Diradikal-Struktur auf der Energiehyperfläche zu lokalisieren.^[22] Dies stimmt mit der Tatsache überein, daß in ESR-Studien des Reaktionsverlaufes keine Signale paramagnetischer Spezies beobachtet werden konnten.^[23]

Die theoretischen Reaktionsprofile der intramolekularen (Abb. 1) und intermolekularen (Abb. 2) Closed-shell-C-C-Kupplungsreaktionen sprechen dafür, daß beide Reaktionspfade zugänglich sein sollten. Die berechneten Energien weisen darauf hin, daß der intramolekulare Mechanismus begünstigt sein sollte. Es mag von den Reaktionsbedingungen abhängen, ob ein genügend hoher Anteil der unkomplizierten Carbonylverbindung im Reaktionsgemisch vorhanden ist, die dann leicht über **5a** zu **3a** reagieren kann. Die Aktivierungs- und Reaktionsenergien werden außerdem von Lösungsmittelmolekülen beeinflusst, die Minimum- und Übergangsstrukturen in unterschiedlichem Maß stabilisieren können.

Der letzte Schritt des postulierten Mechanismus ist die Reduktion der Pinakolatzwischenstufe zum Alken. In einer vor kurzem veröffentlichten experimentellen Studie einer verwand-

ten C-C-Kupplungsreaktion unter Verwendung von UCl₄ und Li/Hg als Reduktionsmittel konnte gezeigt werden, daß der zu **3** (Schema 1) analoge einkernige Pinakolatkomplex bei der Alkenbildung durchlaufen werden muß.^[24] Im Fall von Titan konnte aufgrund experimenteller Beobachtungen die direkte Bildung des Alkens aus **3** ausgeschlossen werden.^[25] Daher muß der zweikernige Komplex **2** ein Intermediat bei der Bildung des Alkens sein. Weiterhin ist bekannt, daß im Fall von Zn/Cu als Reduktionsmittel die Bildung des Alkens nur stattfindet, wenn ein weiteres Reduktionsäquivalent pro Äquivalent Ti verbraucht wird und daß das Titan am Ende der Reaktion als TiClO(ZnCl₂)_{0.93} ausfällt.^[6] Es wurde postuliert, daß der Reduktionsschritt **2** → **4** (Schema 1) vor der Abspaltung des Alkens stattfindet.^[6] Um diese Hypothese zu überprüfen, berechneten wir die Reaktionsenergien der Eliminierung von Ethylen aus der Ti^{III}- und der Ti^{II}-Verbindung **2a** bzw. **4a** (Abb. 3). Die

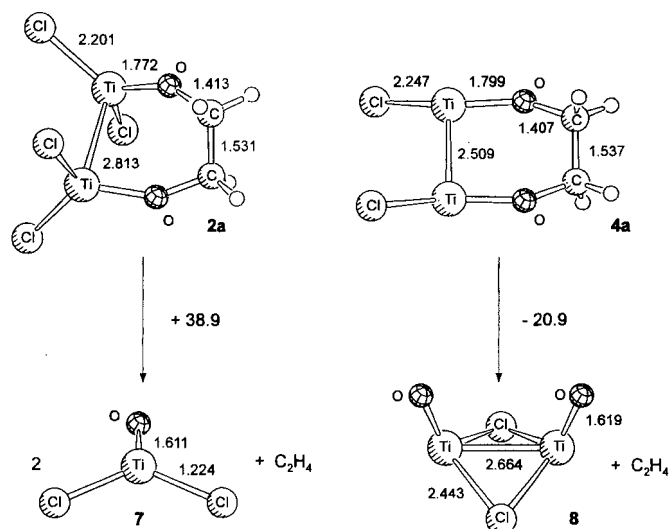


Abb. 3. Vergleich der Ethylen-Abspaltung aus den Pinakolatkomplexen **2a** und **4a**; Bindungslängen [Å] und um die Nullpunktschwingungsenergie korrigierte Reaktionsenergien [kcal mol⁻¹] auf B3LYP/II-Niveau.

Verbindung **4a** hat eine signifikant kürzere Ti-Ti-Bindung (2.509 Å) als **2a**, was für das Vorliegen einer Ti-Ti-Doppelbindung in **4a** spricht. Die Berechnungen ergeben, daß die Reaktion **2a** → Ethylen + 2 TiOCl₂ **7** mit 38.9 kcal mol⁻¹ stark endotherm verlaufen sollte, die Reaktion **4a** → Ethylen + Ti₂O₂Cl₂ **8** aber mit -20.9 kcal mol⁻¹ exotherm. Von TiOCl₂ konnte kein Energieminimum eines Dimers lokalisiert werden. Auch wenn die berechneten Energien nicht als exakte Reaktionsenergien angesehen werden dürfen, weil Solvenseffekte und die Löslichkeit der anorganischen Produkte eine erhebliche Rolle spielen können, zeigen die Rechnungen doch, daß die Abspaltung von Ethylen aus einem Ti^{II}-Komplex gegenüber der direkten Abspaltung aus dem Ti^{III}-Pinakolat energetisch deutlich bevorzugt sein sollte.

Obwohl unsere Ergebnisse nicht ausschließen, daß die McMurry-Reaktion unter anderen Bedingungen nach einem radikalischen Mechanismus ablaufen kann, stützen sie doch die Interpretation der experimentellen Beobachtungen von Fürstner und Bogdanovic^[1, 5, 6] im Sinne eines nucleophilen Mechanismus. Die Rechnungen zeigen, daß ein nucleophiler Reaktionspfad unter ausschließlicher Beteiligung von Closed-shell-Spezies eine sinnvolle mechanistische Hypothese darstellt. Die Intermediate **1**–**4**, die bisher nur postuliert worden waren, konnten als Energieminima **1a**–**4a** auf der Potentialhyperfläche

charakterisiert werden, und das berechnete Energieprofil des postulierten Reaktionsablaufes ergibt ein insgesamt plausibles Bild.

Eingegangen am 14. Februar,
veränderte Fassung am 24. April 1997 [Z 10125]

Stichwörter: Ab-initio-Rechnungen · Carbonylverbindungen · C-C-Verknüpfungen · Reaktionsmechanismen · Titan

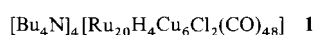
- [1] A. Fürstner, B. Bogdanović, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2582; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2442.
- [2] J. E. McMurry, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1513.
- [3] R. Dams, M. Malinowski, I. Westdorp, H. Y. Geise, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 248.
- [4] N. Balu, S. K. Nayak, A. Banerji, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5932.
- [5] a) A. Fürstner, D. N. Jumbam, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 5991; b) A. Fürstner, A. Hupperts, A. Ptock, E. Janssen, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 5215.
- [6] B. Bogdanovic, A. Bolte, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *502*, 109.
- [7] Die Rechnungen wurden mit dem Programmpaket Gaussian 94[8] durchgeführt. Die Geometrien wurden auf dem DFT [9]-Niveau unter Verwendung des Drei-Parameter-Hybridfunktional (B3LYP)[10] von Becke optimiert. Die Genauigkeit der B3LYP-Methode ist gut belegt[11]. Berechnungen auf dem MP2-Niveau ergaben ähnliche Geometrien und relative Energien wie die B3LYP-Rechnungen. Für Titan wurde ein "small core"-Pseudopotential (ECP) in Verbindung mit einem (441/2111/41)-Basissatz für die zwölf Valenz- und äußeren Core-Elektronen verwendet[12]. Für Chlor wurde ebenfalls ein ECP in Verbindung mit einem (31/31/1)-Basissatz für die sieben Valenzelektronen verwendet[13]. Für Kohlenstoff, Sauerstoff und Wasserstoff wurde ein 6-31G(d)-Basissatz verwendet. Dies ist unser Standardbasissatz II[14]. Die Frequenzberechnungen erfolgten auf dem gleichen Niveau. Nullpunktschwingungsenergien wurden unskaliert verwendet[15]. Die berechneten Gesamtenergien [Hartree] und Nullpunktschwingungsenergien [kcalmol⁻¹] aller stationären Punkte sind: **1a**: -202.79952, 20.6; CH₂O: 114.49822, 16.8; **5a**: -317.33510, 39.4; **TS1**: -317.32200, 39.2; **3a**: -317.40519, 42.7; **6a**: -405.62620, 42.3; **TS2**: -405.58359, 42.7; **2a**: -405.66890, 45.1; **7**: -163.50559, 3.4; **4a**: -375.43133, 42.7; **8**: -296.87155, 6.0; TiCl₂: -88.16417, 1.4; H₂C=CH₂: -78.58582, 32.1.
- [8] Gaussian 94 (Revision A.1), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. A. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, USA, **1995**.
- [9] *Density Functional Methods in Chemistry* (Hrsg.: J. Labanowski, J. Andzelm), Springer, Heidelberg, **1991**.
- [10] a) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648; b) P. J. Stevens, F. J. Devlin, C. F. Chablowski, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11 623.
- [11] a) A. Ricca, C. W. Bauschlicher, Jr., *Theor. Chim. Acta* **1995**, *92*, 123. b) O. Wiest, K. A. Black, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10 336.
- [12] P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 299.
- [13] a) A. Bergner, M. Dolg, W. Küchle, H. Stoll, H. Preuß, *Mol. Phys.* **1993**, *80*, 1431; b) M. Kaupp, P. von R. Schleyer, H. Stoll, H. Preuss, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6012. Die diffusen s- und p-Funktionen in diesem Basissatz wurden nicht verwendet.
- [14] G. Frenking, I. Antes, M. Böhme, S. Dapprich, A. W. Ehlers, V. Jonas, A. Neuhaus, M. Otto, R. Stegmann, A. Veldkamp, S. F. Vyboishchikov in *Reviews in Computational Chemistry*, Vol. 8 (Hrsg.: K. B. Lipkowitz, D. B. Boyd), VCH, New York, **1996**, S. 63.
- [15] A. P. Scott, L. Radom, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 16 502.
- [16] a) K. Fukui, *Acc. Chem. Res.* **1981**, *14*, 363; b) C. Gonzalez, H. B. Schlegel, *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 5853.
- [17] G. Erker, U. Dorf, P. Czisch, J. L. Petersen, *Organometallics* **1986**, *5*, 668, zit. Lit.
- [18] a) P. Hofmann, P. Stauffert, M. Frede, K. Tatsumi, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1559; b) D. M. Roddick, J. E. Bercaw, *ibid.* **1989**, *122*, 1579.
- [19] *Handbook of Chemistry and Physics* (Hrsg.: D. R. Lide) 75. Aufl., CRC Press, Boca Raton, FL, USA, **1994**.
- [20] C. Kato, S. Konaka, T. Iijima, M. Kimura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1969**, *42*, 2148.
- [21] Die Analyse der entsprechenden Ti-Ti-Bindung in Cl₃Ti-TiCl₃ ergibt eine sd²-Hybridisierung an beiden Zentren. Die Bindungsenergie auf CCSD(T)/II-Niveau ist ca. 17 kcalmol⁻¹; a) M. Diedenhofen, G. Frenking, unveröffentlichte Ergebnisse; b) M. Diedenhofen, Diplomarbeit, Universität Marburg, **1997**.
- [22] Strukturen ohne Ti-Ti-Wechselwirkung (Singulett-Diradikale) liegen 60–80 kcalmol⁻¹ über **2a** und sind Sattelpunkte höherer Ordnung.
- [23] A. Fürstner, persönliche Mitteilung.
- [24] O. Maury, C. Villiers, M. Ephritikhine, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1215; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1129.
- [25] J. E. McMurry, M. P. Fleming, K. L. Kees, L. R. Krepski, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 3255.

[Ru₂₀H₄Cu₆Cl₂(CO)₄₈]⁴⁻, ein neuer, vielkerniger Kupfer-Ruthenium-Cluster**

Michael A. Beswick, Jack Lewis, Paul R. Raithby* und M. Carmen Ramirez de Arellano

Mischlegierungen auf Kupferbasis sind als Katalysatoren, besonders für selektives Reformieren von Naphthafraktionen zu aromatischen Kohlenwasserstoffen, von Interesse.^[1] Wir untersuchen derzeit vielkernige Ruthenium-Kupfer-Carbonylcluster.^[2] Die drei bisher charakterisierten Clusteranionen [Ru₈H₂Cu₃Cl₃(CO)₂₄]²⁻, [Ru₁₂H₂Cu₆Cl₂(CO)₃₄]²⁻ und [Ru₁₂Cu₄Cl₂C₂(CO)₃₂]²⁻ weisen Ruthenium/Kupfer-Verhältnisse von 8:7, 2:1 bzw. 3:1 auf.^[2] An diesen Mischmetallclustern wird deutlich, wie sich Kupferionen zur Verknüpfung von Ru-Clustern einsetzen lassen. Wir berichten hier über Synthese und Struktur des Carbonylhydridoclusters [Ru₂₀H₄Cu₆Cl₂(CO)₄₈]⁴⁻, dem bisher größten der kristallographisch charakterisierte Cluster dieser Art.

Das Dianion [Ru₁₀H₂(CO)₂₅]²⁻^[5] reagiert in CH₂Cl₂ mit [Cu(MeCN)₄]⁺ im Überschuß in Gegenwart von Bu₄NOH/H₂O sowie (Ph₃P)₂NCl (Rühren bei Raumtemperatur) nach dünnsschichtchromatographischer Reinigung in 60 bis 70 % Ausbeute zu **1**.



Zunächst wurde **1** spektroskopisch untersucht,^[3] um aber die Struktur des Komplexes zu ermitteln, wurde eine Kristallstrukturanalyse durchgeführt. Hierfür taugliche Kristalle wurden durch langsames Eindiffundieren von Ethanol, das über eine CH₂Cl₂-Lösung von **1** geschichtet war, erhalten.^[4] Die Struktur des vierfach negativ geladenen Anions von **1** (Abb. 1) ist durch zwei Ru₁₀-Einheiten charakterisiert, die den aus sechs Kupferzentren bestehenden Clusterkern sandwichartig umgeben. Die Struktur der Ru₁₀-Einheiten im Anion von **1** unterscheidet sich von der der Dianionvorstufe [Ru₁₀H₂(CO)₂₅]²⁻.^[5, 6] Sie kann als durch Kondensation zweier Oktaeder über die Dreiecksfläche Ru₂-Ru₃-Ru₄ gebildet angesehen werden, wobei drei Schmetterlingsmotive entstehen, von denen eines überdacht ist. Dies ähnelt sehr der Struktur des Metallkerns von [Ru₁₁H(CO)₂₇]³⁻,^[6, 7] aber in diesem Fall sind zwei der Schmetterlingsteilstrukturen überdacht. In der Clustervorstufe [Ru₁₀H₂(CO)₂₅]²⁻ sind zwei trigonale Bipyramiden an ein Oktaeder geknüpft. Die Struktur des Rutheniumkerns im Anion von **1** ist von anderen zehnkernigen Clustern bisher nicht bekannt, obwohl gezeigt werden konnte, daß die Verwendung von Metallen der Gruppe 11 zu Polaritäten in Rutheniumgerüsten führt, was Metallstrukturen bedingt, die in Homometallclustern nicht auftreten.^[8] Der Cu₆-Kern kann als aus zwei Tetraedern bestehend angesehen werden, die über eine gemeinsame Kante (Cu1–Cu1 a), auf deren Mitte sich das kristallographische Symmetriezentrum befindet, miteinander verknüpft sind.

Der zentrale Teil des Metallkerns erinnert an den von [Ru₁₂H₂Cu₆Cl₂(CO)₃₄]²⁻, der aus vier verknüpften Oktaedern besteht, im Fall von **1** befinden sich weitere vier Rutheniumzen-

[*] Dr. P. R. Raithby, Dr. M. A. Beswick, Prof. The Lord Lewis, Dr. M. C. Ramirez de Arellano
Department of Chemistry, University of Cambridge
Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW (Großbritannien)
Telefax: Int. +1223/336-362
E-mail: mab16@cam.ac.uk

[**] Diese Arbeit wurde vom Engineering and Physical Sciences Research Council (EPSRC), der Firma Johnson Matthey (Unterstützung von M. A. B.) sowie der Europäischen Union (Human Capital and Mobility Grant für M. C. R. de A.) gefördert.