

$^3J(\text{H,H}) = 3.4, 10.2 \text{ Hz}$ , 1H; CH), 7.13 (ddd,  $^3J(\text{H,H}) = 4.8, 7.8$ ,  $^4J(\text{H,H}) = 0.8 \text{ Hz}$ , 1H; Py-H<sub>5</sub>), 7.18 (d,  $^3J(\text{H,H}) = 7.8 \text{ Hz}$ , 1H; Py-H<sub>3</sub>), 7.26 (dd,  $^4J(\text{H,H}) = 1.6$ ,  $^3J(\text{H,H}) = 4.8 \text{ Hz}$ , 1H; *p*-Ph), 7.31–7.38 (m, 4H; *o*- und *m*-Ph), 7.61 (dt,  $^4J(\text{H,H}) = 1.6$ ,  $^3J(\text{H,H}) = 7.8 \text{ Hz}$ , 1H; Py-H<sub>4</sub>), 8.55 (ddd,  $^3J(\text{H,H}) = 0.8$ ,  $^4J(\text{H,H}) = 1.6$ ,  $^3J(\text{H,H}) = 4.8 \text{ Hz}$ , 1H; Py-H<sub>6</sub>); FT-IR (Film):  $\bar{\nu} = 3340$  (OH),  $1060 \text{ cm}^{-1}$  (C-O); Positiv-Ionen-ESI-MS:  $m/z$ : 271 [ $M^+ + 1$ ].

Die Ausbeute an hydroxyliertem Produkt  $\text{L}_{\text{OH}}^{\text{H}}$  wurde durch das Verhältnis der Signalintensitäten zwischen dem Methinproton (CHOH) von  $\text{L}_{\text{OH}}^{\text{H}}$  bei  $\delta = 4.62$  und den Pyridinprotonen in 6-Stellung (Py-H<sub>6</sub>,  $\delta = 8.55$ ) von  $\text{L}^{\text{H}}$  und  $\text{L}_{\text{OH}}^{\text{H}}$  (die Py-H<sub>6</sub>-Signale von  $\text{L}^{\text{H}}$  und  $\text{L}_{\text{OH}}^{\text{H}}$  überlappen) zu 46 % bestimmt; (CHOH):(Py-H<sub>6</sub>)-Intensitätsverhältnis 0.46:2.00.

Die Sauerstoffaufnahme bei der Reaktion von  $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{L}^{\text{H}})(\text{CH}_3\text{CN})]\text{PF}_6$  (148.2 mg, 0.294 mmol) in 10 mL Aceton wurde bei  $-78^\circ\text{C}$  gemessen. Die Differenz zwischen dem verbrauchten Volumen von O<sub>2</sub> bei der Hydroxylierung und dem durch eine Lösung ohne Reaktanten unter exakt gleichen Bedingungen wurde mit einem speziell für Reaktionen im Kleinmaßstab geeigneten Manometer zu 3.51 mL bestimmt. Es ergab sich ein O<sub>2</sub>:Cu-Verhältnis von 1:2.03.

Kinetische Messungen: Die Umsetzung der Kupfer(II)-Komplexe mit O<sub>2</sub> wurde in einer UV/Vis-Küvette mit einer Schichtdicke von 1 cm durchgeführt, die in einen thermostatisierten, für Tieftemperaturexperimente entworfenen Halter (Unisoku, Abweichung  $\pm 0.5^\circ\text{C}$ ) gebracht wurde. Die entlüftete Lösung des Kupfer(II)-Komplexes ( $2.5 \times 10^{-4} \text{ M}$ ) wurde in der Zelle mehrere Minuten bei der gewünschten Temperatur gehalten; dann wurde trockenes Disauerstoffgas (25 mL) innerhalb von 5 s mit einer Spritze durch die Lösung geleitet. Die Bildung des Bis( $\mu$ -oxo)dikupfer(III)-Intermediats und die anschließende Hydroxylierung des Liganden wurden anhand der Absorptionsbande bei 402 nm verfolgt.

Eingegangen am 3. Mai 1999 [Z13358]

- [1] a) *Active Oxygen in Biochemistry* (Hrsg.: J. S. Valentine, C. S. Foote, A. Greenberg, J. F. Liebman), Chapman & Hall, London, **1995**;  
b) *Active Oxygen in Chemistry* (Hrsg.: C. S. Foote, J. S. Valentine, A. Greenberg, J. F. Liebman), Chapman & Hall, London, **1995**.
- [2] a) K. D. Karlin, Z. Tyeklár, *Adv. Inorg. Biochem.* **1994**, *9*, 123–172;  
b) K. D. Karlin, S. Kaderli, A. D. Zuberbühler, *Acc. Res. Chem.* **1997**, *30*, 139–147; c) N. Kitajima, *Adv. Inorg. Chem.* **1992**, *39*, 1–77; d) N. Kitajima, Y. Moro-oka, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 737–757; e) W. B. Tolman, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 227–237.
- [3] a) R. R. Jacobsen, Z. Tyeklár, A. Farooq, K. D. Karlin, S. Liu, J. Zubieta, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 3690–3692; b) Z. Tyeklár, R. R. Jacobsen, N. Wei, N. N. Murthy, J. Zubieta, K. D. Karlin, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2677–2689.
- [4] a) N. Kitajima, K. Fujisawa, Y. Moro-oka, K. Toriumi, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8975–8976; b) N. Kitajima, K. Fujisawa, C. Fujimoto, Y. Moro-oka, S. Hashimoto, T. Kitagawa, K. Toriumi, K. Tatsumi, A. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1277–1291.
- [5] a) J. A. Halfen, S. Mahapatra, E. C. Wilkinson, S. Kaderli, V. G. Young, Jr., L. Que, Jr., A. D. Zuberbühler, W. B. Tolman, *Science* **1996**, *271*, 1397–1400; b) S. Mahapatra, J. A. Halfen, E. C. Wilkinson, G. Pan, X. Wang, V. G. Young, Jr., C. J. Cramer, L. Que, Jr., W. B. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11555–11574; c) S. Mahapatra, V. G. Young, Jr., S. Kaderli, A. D. Zuberbühler, W. B. Tolman, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 125–127; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 130–133; d) V. Mahadevan, Z. Hou, A. P. Cole, D. E. Root, T. K. Lal, E. I. Solomon, T. D. P. Stack, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11996–11997; e) E. Pidcock, S. DeBeer, H. V. Obias, B. Hedman, K. O. Hodgson, K. D. Karlin, E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1870–1878.
- [6] a) E. I. Solomon, U. M. Sundaram, T. E. Machonkin, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2563–2605; b) A. Sánchez-Ferrer, J. N. Rodríguez-López, F. García-Cánovas, F. García-Carmona, *Biochim. Biophys. Acta* **1995**, *1247*, 1–11; c) H.-H. T. Nguyen, S. J. Elliot, J. H.-K. Yip, S. I. Chan, *J. Biol. Chem.* **1998**, *273*, 7957–7966, zit. Lit.
- [7] a) S. Itoh, T. Kondo, M. Komatsu, Y. Ohshiro, C. Li, N. Kanehisa, Y. Kai, S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4714–4715; b) S. Itoh, H. Nakao, L. M. Berreau, T. Kondo, M. Komatsu, S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2890–2899.
- [8] J. Cahoy, P. L. Holland, W. B. Tolman, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 2161–2168.
- [9] P. L. Holland, K. R. Rodgers, W. B. Tolman, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1210–1213; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1139–1142.
- [10] H. V. Obias, Y. Lin, N. N. Murthy, E. Pidcock, E. I. Solomon, M. Ralle, N. J. Blackburn, Y. M. Neubold, A. D. Zuberbühler, K. D. Karlin, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12960–12961.
- [11] S. Mahapatra, J. A. Halfen, W. B. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11575–11586.
- [12] Zur aliphatischen Hydroxylierung mit einem  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\mu\text{-O})_2\text{Fe}^{\text{IV}}]$ -Komplex siehe: C. Kim, Y. Dong, L. Que, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3635–3636.
- [13] Analysendaten für  $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{L}^{\text{H}})(\text{CH}_3\text{CN})]\text{PF}_6$ :  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 1.21$  (t,  $^3J(\text{H,H}) = 7.2 \text{ Hz}$ , 3H;  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 2.17 (s, 3H; komplexiertes  $\text{CH}_3\text{CN}$ ), 2.82–3.17 (m, 10H;  $\text{CH}_2$ ), 7.20 (d,  $^3J(\text{H,H}) = 7.4 \text{ Hz}$ , 1H; Py-H<sub>3</sub>), 7.32–7.41 (m, 6H; Ph und Py-H<sub>5</sub>), 7.84 (dt,  $^4J(\text{H,H}) = 2.0$ ,  $^3J(\text{H,H}) = 7.4 \text{ Hz}$ , 1H; Py-H<sub>4</sub>), 8.13 (dd,  $^3J(\text{H,H}) = 5.2$ ,  $^4J(\text{H,H}) = 2.0 \text{ Hz}$ , 1H; Py-H<sub>6</sub>); FT-IR (KBr):  $\bar{\nu} = 837 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{PF}_6^-$ ); Elementaranalyse von  $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{L}^{\text{H}})(\text{CH}_3\text{CN})]\text{PF}_6 \cdot 0.5 \text{ H}_2\text{O}$  ( $\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{N}_3\text{O}_{0.5}\text{CuPF}_6$ ): ber. (gef.): C 44.49 (44.46), H 5.11 (4.91), N 8.19 (8.08).
- [14] Der molare Absorptionskoeffizient  $\epsilon$  bei 402 nm wurde unter Verwendung des deuterierten Liganden  $[\text{D}_4]\text{L}^{\text{H}}$  bestimmt, weil die anschließende Hydroxylierung des Liganden dann wesentlich langsamer verlief als mit  $\text{L}^{\text{H}}$  und der Wert so genau gemessen werden konnte.
- [15] Die isotonenabhängigen Banden in Abbildung 1 wurden Schwingungen des  $\text{Cu}_2\text{O}_2$ -Kerns zugeordnet und weisen eine sehr große Ähnlichkeit mit denen eines Bis( $\mu$ -oxo)dikupfer-Komplexes mit einem anderen zweizähnigen Pyridin/Amin-Liganden auf.<sup>[9]</sup> Die niedrigere Symmetrie dieser Komplexe führt zum Auftreten mehrerer  $\text{Cu}_2\text{O}_2$ -Schwingungen: P. L. Holland, C. J. Cramer, K. R. Rodgers, E. C. Wilkinson, S. Mahapatra, S. Itoh, M. Taki, S. Fukuzumi, L. Que, Jr., W. B. Tolman, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [16] C. Hansch, A. Leo, R. W. Taft, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 165–195.
- [17] Die *p*-Substitution ( $\text{L}^{\text{X}}$ ) und die Deuterierung des Liganden ( $[\text{D}_4]\text{L}^{\text{H}}$ ) beeinflussen das Absorptionsmaximum  $\lambda_{\text{max}}$  des Intermediats (402 nm) kaum.

## Die intermolekulare Aktivierung von *n*-Alkanen durch einen dreikernigen Ru-Pentahydrid-Komplex – Bildung von *closo*-Ruthenacyclopentadienkomplexen\*\*

Akiko Inagaki, Toshifumi Takemori, Masako Tanaka und Hiroharu Suzuki\*

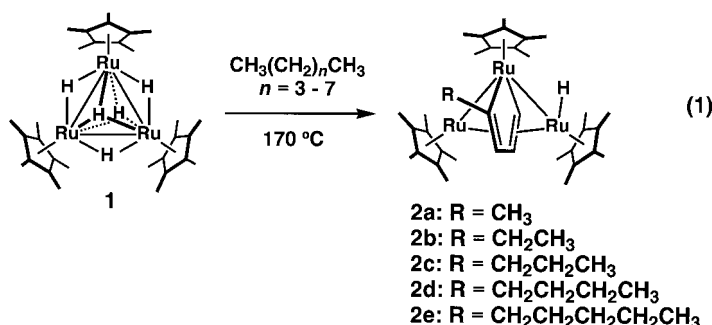
Die Aktivierung der C-H-Bindungen von Alkanen ist von großer Bedeutung im Hinblick auf die Funktionalisierung der Alkane. Daher ist die selektive Aktivierung der C-H-Bindungen von Alkanen unter milden Bedingungen zurzeit eine der größten Herausforderungen in der metallorganischen Chemie und wurde unter Verwendung von einkernigen Hydrid-

[\*] Prof. H. Suzuki, A. Inagaki, T. Takemori, M. Tanaka  
Department of Applied Chemistry  
Graduate School of Science and Engineering  
Tokyo Institute of Technology and CREST  
Japan Science and Technology Corporation (JST)  
O-okayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8552 (Japan)  
Fax: (+81) 3-5734-3913  
E-mail: hiroharu@o.cc.titech.ac.jp

[\*\*] Diese Arbeit wurde durch ein Stipendium von der Japanischen Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaft (JSPS) unterstützt. Die Autoren danken Kanto Chemical Co. Inc. für eine Spende von Pentamethylcyclopentadien.

und Carbonylkomplexen als Vorstufen für die aktiven Spezies eingehend untersucht.<sup>[1]</sup> In den vergangenen zehn Jahren haben wir uns mit der Aktivierung von organischen Substraten an Multimetallkernen beschäftigt und gezeigt, dass ein Metallpolyhydridcluster ein organisches Substrat über die kooperative Wirkung der Metallzentren auf einzigartige Weise aktiviert.<sup>[2]</sup> Hier berichten wir über die sukzessive Aktivierung von Alkan-C-H-Bindungen durch den dreikernigen Pentahydridorutheniumkomplex  $[(C_5Me_5)Ru]_3(\mu-H)_3(\mu_3-H)_2$  **1**.

Diese neuartige Reaktion wurde bei Untersuchungen zur Stabilität von **1** in Lösung bei hohen Temperaturen entdeckt. Wir konnten bereits zeigen, dass der Komplex **1** thermisch stabil ist und bei 14-tägigem Erhitzen auf bis zu 200 °C in einem sterisch anspruchsvollen Lösungsmittel wie 1,3,5-Trimethylcyclohexan nicht in Mono- oder Dimetallfragmente zerfällt. Beim 120-stündigen Erhitzen einer Hexanlösung von **1** auf 170 °C bildete sich der neuartige dreikernige *closo*-Ruthenacyclopentadienkomplex **2b** (R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) in recht guter Ausbeute [Gl. (1)].



In ähnlicher Weise reagiert **1** mit *n*-Alkanen wie Pentan, Heptan, Octan und Nonan unter Bildung von **2a** (R = CH<sub>3</sub>), **2c** (R = CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), **2d** (R = CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) bzw. **2e** (R = CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) in guten Ausbeuten.<sup>[3]</sup> Die Strukturen dieser Verbindungen wurden aus spektroskopischen Daten abgeleitet und durch Röntgenstrukturanalyse an einem Einkristall von **2b** (Abbildung 1) bestätigt.

Die aussagekräftigsten Daten zur Struktur dieser Komplexe stammen aus NMR-Untersuchungen.<sup>[4]</sup> Während die <sup>13</sup>C-NMR-Signale für die dreifach verbrückenden Kohlenstoffatome im Ruthenacyclus, C1 und C4, bei  $\delta = 118.0$  (d,  $J_{CH} = 156$  Hz) bzw. 144.5 (s) auftreten, liegen die für die zweifach verbrückenden, C2 und C3, bei recht hohem Feld ( $\delta = 66.3$  (d,  $J_{CH} = 178$  Hz), 62.7 (d,  $J_{CH} = 174$  Hz)). Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **2b** weist außer den Signalen für die C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>-Ringe und die R-Gruppe drei Signale bei  $\delta = 4.35$  (d,  $J = 4.4$  Hz; H1), 4.30 (dd,  $J = 4.4, 1.6$  Hz; H2) und 3.88 (br.,  $w_{1/2} = 3.3$  Hz; H3) auf, die den direkt an das Ruthenacyclopentadiengerüst gebundenen Wasserstoffatomen zugeordnet werden können. Im <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C-COSY-Spektrum korrelieren diese <sup>1</sup>H-Signale mit den <sup>13</sup>C-Signalen für die Ring-C-Atome der Ruthenacyclopentadieneinheit. Die Signale für die C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>-Gruppen scheinen sowohl im <sup>1</sup>H- als auch im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum nicht äquivalent zu sein. Die Ungleichheit der chemischen Verschiebungen für die Signale der drei C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>-Gruppen lässt vermuten, dass ein Hydridligand nicht in der Pseudosymmetrieebene liegt, die coplanar zum Ruthenacyclus ist. Diese Signale sind für die *closo*-Ruthenacyclopentadiene **2a–2e**

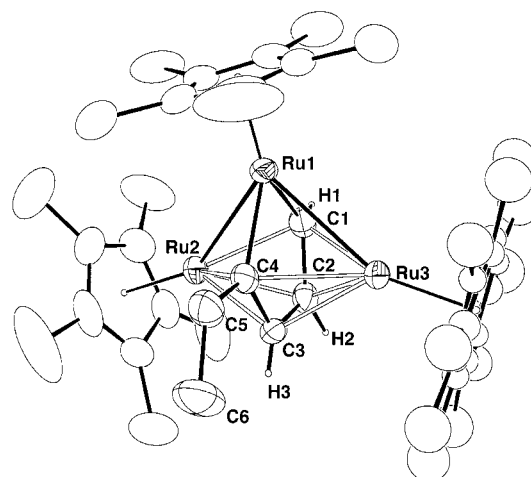


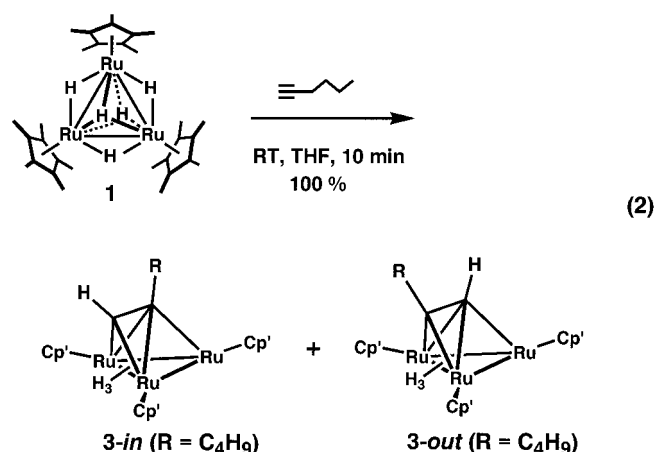
Abbildung 1. Molekülstruktur von **2b** im Kristall (thermische Ellipsoide bei 30% Wahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ru1–Ru2 2.7878(10), Ru1–Ru3 2.7741(10), Ru1–C1 2.062(9), Ru1–C4 2.057(7), Ru2–C1 2.249(8), Ru2–C2 2.148(7), Ru2–C3 2.135(7), Ru2–C4 2.283(7), Ru3–C1 2.349(8), Ru3–C2 2.169(8), Ru3–C3 2.198(7), Ru3–C4 2.408(7), C1–C2 1.442(11), C2–C3 1.449(12), C3–C4 1.455(11), C4–C5 1.514(12), C5–C6 1.492(12); Ru2–Ru1–Ru3 83.72(3), C1–Ru1–C4 78.9(3), Ru2–Ru1–C4 53.7(2), Ru3–Ru1–C1 55.8(2), Ru3–Ru1–C4 57.5(2), Ru1–C1–C2 117.4(6), C1–C2–C3 112.5(7), C2–C3–C4 115.1(6), C3–C4–Ru1 115.7(6), C3–C4–C5 119.4(7), C4–C5–C6 120.1(9).

charakteristisch. Aufgrund der Ähnlichkeit der <sup>1</sup>H- und der <sup>13</sup>C-NMR-Verschiebungen und der Kopplungsmuster wurden die Komplexe **2a** und **2c–2e** zweifelsfrei als die analogen *closo*-Ruthenacyclopentadiene identifiziert.

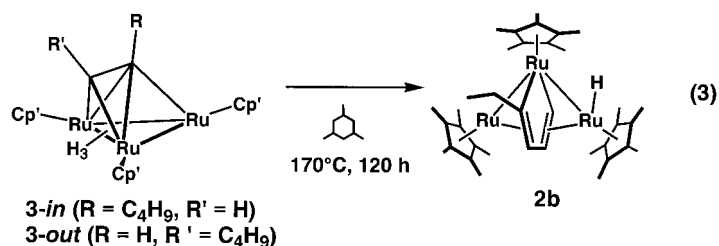
Den endgültigen Beweis für die vorgeschlagene Struktur lieferte eine Röntgenstrukturanalyse an einem Einkristall von **2b**.<sup>[5]</sup> Abbildung 1 belegt erwartungsgemäß die Struktur von **2b** als ein dreikerniges *closo*-Ruthenacyclopentadien, in dem der Ruthenacyclus den Ru2–Ru3-Vektor halbiert.<sup>[6]</sup> Die Ru1–Ru2- und Ru1–Ru3-Abstände sind beinahe identisch und die Werte von 2.7878(10) bzw. 2.7741(10) Å liegen im Bereich derer von Ru–Ru-Einfachbindungen. Die Übereinstimmung der Ru–Ru-Abstände deutet darauf hin, dass der Hydridligand in **2b** kein Brückenatom, sondern endständig gebunden ist. Es ist am wahrscheinlichsten, dass sich das Hydridzentrum zwischen zwei an Ru1 und Ru3 gebundenen C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>-Liganden befindet, auch wenn die Position eines an Ruthenium gebundenen Wasserstoffatoms nicht durch die Differenz-Fourier-Synthese bestimmt werden konnte. Die Ru1–C1- und Ru1–C4-Abstände von 2.062(9) bzw. 2.057(7) Å stimmen mit einer Ru–C- $\sigma$ -Bindung überein. Das Fragment aus den vier Kohlenstoffatomen C1–C4 ist an Ru2  $\pi$ -gebunden. Auf der entgegengesetzten Seite bezüglich der RuC<sub>4</sub>-Ebene ist Ru3 an C2 und C3  $\pi$ -gebunden. Die Ru3–C1- und die Ru3–C4-Bindung sind mit 2.349(8) bzw. 2.408(7) Å bedeutend länger als die Ru–C- $\pi$ -Bindung.

Ganz offensichtlich stammt das Kohlenstoffgerüst der 2-Alkylruthenacyclopentadieneinheit in **2** von dem als Lösungsmittel verwendeten *n*-Alkan. In dieser Reaktion werden am Trimetallkern nacheinander sechs Alkan-C-H-Bindungen gespalten. Diese Ergebnisse zeigen deutlich, dass Übergangsmetallclusterverbindungen, insbesondere aber Polyhydridometallcluster, zur Funktionalisierung von Alkanen angewendet werden können.

Bei der  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopischen Verfolgung der Reaktion wurden Signale für einige der Zwischenstufen beobachtet, bis schließlich die der thermodynamisch stabilen Produkte **2a–2e** auftraten. Im Verlauf der Reaktion von **1** mit Hexan bei  $170^\circ\text{C}$  wurde in der komplexen Mischung der Zwischenstufen  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch eine Gleichgewichtsmischung aus den  $\mu_3$ -( $\perp$ )-Hexin-Komplexen ( $\perp$  bezeichnet die senkrechte Koordination des Liganden)  $[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}]_3(\mu\text{-H})_3[\mu_3(\text{-})\text{-HCCC}_4\text{H}_9]$  **3-in** und  $[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}]_3(\mu\text{-H})_3[\mu_3(\text{-})\text{-C}_4\text{H}_9\text{CCH}]$  **3-out** detektiert.<sup>[7]</sup> Da der Versuch, die Gleichgewichtsmischung von **3** (**3-in** + **3-out**) aus dem Reaktionsgemisch zu isolieren, scheiterte, haben wir keinen direkten Beweis dafür, dass **3** in **2b** umgewandelt wurde. Deshalb haben wir mit einem Komplex, der unabhängig durch Umsetzung von **1** mit 1-Hexin [Gl. (2)] hergestellt



wurde, **3** als Zwischenverbindung bestätigt.<sup>[8]</sup> Bei der Thermolyse von **3** in 1,3,5-Trimethylcyclohexan als Lösungsmittel, das gegenüber den hier aufgeführten Rutheniumclustern wahrscheinlich aufgrund seiner Sperrigkeit inaktiv war, bei  $170^\circ\text{C}$  wurde wie erwartet **2b** erhalten [65% Ausbeute; Gl. (3)]. Die Thermolyse der unabhängig synthetisierten  $\mu_3$ -



( $\perp$ )-Pentin-,  $\mu_3$ -( $\perp$ )-Heptin- und  $\mu_3$ -( $\perp$ )-Octin-Komplexe  $[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}]_3(\mu\text{-H})_3[\mu_3(\text{-})\text{-HCCR}]$  und  $[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}]_3(\mu\text{-H})_3[\mu_3(\text{-})\text{-RCCH}]$  ( $\text{R} = \text{C}_3\text{H}_7$ ,  $\text{C}_5\text{H}_{11}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_{13}$ ) führte ebenfalls zur Bildung von **2** ( $\text{R} = \text{C}_3\text{H}_7$ : 67%,  $\text{R} = \text{C}_5\text{H}_{11}$ : 53%,  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_{13}$ : 73%).

Obwohl der Reaktionsmechanismus der schrittweisen C-H-Bindungsaktivierung immer noch ungeklärt ist, sind wir davon überzeugt, dass die C-H-Bindungsaktivierung von Alkanen an Mehrmetallkernen eine vielversprechende Methode zur Funktionalisierung von Alkanen ist.

Eingegangen am 3. Mai 1999 [Z13361]

- [1] a) A. H. Janowicz, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 352; b) J. K. Hoyano, W. A. G. J. Graham, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 3723; c) A. H. Janowicz, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 3929; d) P. L. Watson, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6491; e) W. D. Jones, F. J. Feher, *Organometallics* **1983**, *2*, 562; f) C. M. Fendrick, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 2214; g) R. G. Bergman, *Science* **1984**, *223*, 902; h) R. H. Crabtree, *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 245; i) B. A. Arndtsen, R. G. Bergman, *Science* **1995**, *270*, 1970.
- [2] a) H. Suzuki, H. Omori, D. H. Lee, Y. Yoshida, Y. Moro-oka, *Organometallics* **1988**, *7*, 2243; b) H. Suzuki, H. Omori, Y. Moro-oka, *Organometallics* **1988**, *7*, 2579; c) H. Omori, H. Suzuki, Y. Moro-oka, *Organometallics* **1989**, *8*, 1576; d) H. Omori, H. Suzuki, Y. Moro-oka, *Organometallics* **1989**, *8*, 2270; e) H. Suzuki, T. Kakigano, M. Igarashi, M. Tanaka, Y. Moro-oka, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 283; f) H. Omori, H. Suzuki, T. Kakigano, Y. Moro-oka, *Organometallics* **1992**, *11*, 989; g) H. Suzuki, T. Takao, M. Tanaka, Y. Moro-oka, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 476; h) H. Suzuki, H. Omori, D. H. Lee, Y. Yoshida, M. Fukushima, M. Tanaka, Y. Moro-oka, *Organometallics* **1994**, *13*, 1129; i) T. Takao, H. Suzuki, M. Tanaka, *Organometallics* **1994**, *13*, 2554; j) H. Suzuki, Y. Takaya, T. Takemori, M. Tanaka, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10779; k) T. Takao, S. Yoshida, H. Suzuki, M. Tanaka, *Organometallics* **1995**, *14*, 3855; l) K. Tada, M. Oishi, H. Suzuki, M. Tanaka, *Organometallics* **1996**, *15*, 2422; m) T. Takemori, M. Tanaka, H. Suzuki, *Organometallics* **1996**, *15*, 4346; n) A. Inagaki, Y. Takaya, T. Takemori, M. Tanaka, M. Haga, H. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 625; o) K. Matsubara, R. Okamura, M. Tanaka, H. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1108.
- [3] In einem 50-mL-Glasautoklaven wurde eine Mischung aus Heptan (5 mL) und **1** (59.6 mg, 0.083 mmol) 154 h auf  $170^\circ\text{C}$  erhitzt, wobei die Farbe der Lösung von Rötlichbraun nach Bläulichbraun wechselte. Nach Abdampfen des Lösungsmittels im Vakuum wurde das Rohprodukt **2c** als brauner Feststoff erhalten (ca. 70% Reinheit laut  $^1\text{H}$ -NMR). Nach Lösen des Feststoffs in Toluol wurde das Produkt durch Säulenchromatographie an neutralem Aluminiumoxid gereinigt. Man erhielt 45.3 mg **2c** als braunen Feststoff (68% Ausbeute).
- [4] **2b**:  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $23^\circ\text{C}$ , TMS):  $\delta = 4.35$  (d,  $J = 4.4$  Hz, 1H; C1-H), 4.30 (dd,  $J = 4.4$ , 1.6 Hz, 1H; C2-H), 3.88 (br. s,  $w_{1/2} = 3.3$  Hz, 1H; C3-H), 2.23 (s, 15H;  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 1.85 (q,  $J = 7.2$  Hz, 2H; C5-H), 1.82 (s, 15H;  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 1.65 (s, 15H;  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 0.71 (t,  $J = 7.2$  Hz, 3H; C6-H),  $-10.50$  (s, 1H; Ru-H);  $^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $23^\circ\text{C}$ , TMS):  $\delta = 144.5$  (s, C4), 118.0 (d,  $J(\text{C,H}) = 156$  Hz; C1), 90.6 (s;  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 83.0 (s;  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 82.7 (s;  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 66.3 (d,  $J(\text{C,H}) = 178$  Hz; C2), 62.7 (d,  $J(\text{C,H}) = 174$  Hz; C2), 36.9 (t,  $J(\text{C,H}) = 125$  Hz; C5), 19.2 (q,  $J(\text{C,H}) = 128$  Hz; C6), 13.3 (q,  $J(\text{C,H}) = 125$  Hz;  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 12.2 (q,  $J(\text{C,H}) = 125$  Hz;  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 11.7 (q,  $J(\text{C,H}) = 126$  Hz;  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ).
- [5] Röntgenstrukturanalyse von **2b**: Die Daten wurden an einem Rigaku-AFC5R-Diffraktometer mit graphitmonochromatisierter  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung gesammelt ( $\omega$ -Scan,  $2\theta_{\text{max}} = 50.0^\circ$ ). Die Laue-Symmetrie ergab ein monoklines Kristallsystem mit den Abmessungen:  $a = 38.477(8)$ ,  $b = 8.635(2)$ ,  $c = 20.712(4)$  Å,  $b = 94.86(2)^\circ$ ,  $V = 6856(2)$  Å<sup>3</sup>.  $\rho_{\text{ber.}} = 1.53$  g cm<sup>-3</sup>,  $Z = 8$ ,  $M_r = 790.03$ ; Raumgruppe  $P2_1/n$  (Nr. 14). Von den 13326 Reflexen waren 12946 unabhängig ( $R_{\text{int}} = 0.048$ ).  $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 13.3$  cm<sup>-1</sup>. Azimutalscans von einigen Reflexen zeigten, dass eine Absorptionskorrektur nicht erforderlich war. Die Daten wurden hinsichtlich Lorentz- und Polarisierungseffekten korrigiert. Die Strukturlösung erfolgte nach der Patterson-Methode (DIRDIF94PATTY) und Nichtwasserstoffatome, mit Ausnahme derer der fehlgeordneten  $\text{C}_5\text{Me}_5$ -Gruppen, wurden mit SHELXL-97 gegen  $F^2$  verfeinert. Die Elementarzelle enthielt zwei Moleküle, wobei eine der  $\text{C}_5\text{Me}_5$ -Gruppen in jedem Molekül thermisch fehlgeordnet ist (Besetzungen: 51.14:48.86 bzw. 51.23:48.77). Die Position der Wasserstoffatome H1–H3 und H39–H41 wurde durch sequentielle Differenz-Fourier-Synthese bestimmt und die übrigen Wasserstoffatome wurden in geometrischen Positionen einbezogen. Alle Wasserstoffatome und die fehlgeordneten Kohlenstoffatome der  $\text{C}_5\text{Me}_5$ -Gruppen wurden mit isotropen thermischen Parametern verfeinert. Die Struktur von **2b** wurde auf  $R = 0.0545$  für 8447 beobachtete Reflexe ( $F_o > 4\sigma(F_o)$ ) und  $wR_2 = 0.1615$  für 12006 Daten und 590 Parameter verfeinert. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-118781“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender

Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

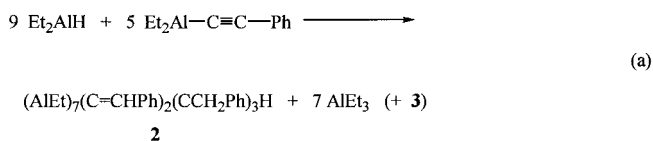
- [6] Für einige der vielen bislang bekannten *closo*-Metallacyclopentadiene siehe z.B.: a) E. Sappa, A. M. M. Landfredi, A. Tiripicchio, *Inorg. Chim. Acta* **1980**, *42*, 255; b) E. Rosenberg, S. Aime, L. Milone, E. Sappa, A. Tiripicchio, A. M. M. Landfredi, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1981**, 2023; c) D. Nuel, F. Dahan, R. Mathieu, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1658; d) E. Cabrera, J. C. Daran, Y. Jeannin, O. Kristiansson, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *310*, 367; e) J. C. Daran, E. Gilbert, M. Gouygou, S. Halut, B. Heim, Y. Jeannin, *J. Cluster Sci.* **1994**, *5*, 373; f) D. Lentz, H. Michael-Schultz, M. Reuter, *Organometallics* **1992**, *11*, 2916; g) B. Heim, J. C. Daran, Y. Jeannin, B. Eber, G. Huttner, W. Imhof, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *441*, 81; h) G. Gervasio, R. Giordano, E. Sappa, M. Costa, G. Predieri, A. Tiripicchio, *J. Cluster Sci.* **1993**, *4*, 33; i) M. V. Capparelli, Y. D. Sanctis, A. J. Arce, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1995**, *51*, 1819; j) K. J. Adams, J. J. Barker, S. A. R. Knox, A. G. Orpen, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 975.
- [7] Die Reaktion von **1** mit *n*-Hexan wurde folgendermaßen verfolgt: In einem 50-mL-Autoklaven wurde eine Mischung aus 111.5 mg (0.156 mmol) **1** und 10 mL *n*-Hexan 12 h auf 170 °C erhitzt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Eine 0.5-mL-Probe der Reaktionsmischung wurde eingedampft, der Rückstand mit 0.5 mL C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> aufgenommen und ein <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum aufgenommen. Der Rest der Reaktionsmischung wurde erneut auf 170 °C erhitzt. Alle 12 h wurde eine Probe entnommen und ein <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum gemessen.
- [8] Bei der Reaktion von **1** mit 1-Hexin wird quantitativ eine Gleichgewichtsmischung der Regioisomere **3-in** und **3-out** erhalten. **3-in**: <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, [D<sub>8</sub>]THF, –80 °C, TMS): δ = 10.22 (s, 1H; Ru-CH), 1.854 (s, 30H; C<sub>3</sub>Me<sub>3</sub>), 1.845 (s, 15H; C<sub>3</sub>Me<sub>3</sub>), 1.38 (m, 2H; CH<sub>2</sub>), 1.00 (m, 2H; CH<sub>2</sub>), 0.74 (t, *J* = 8.0 Hz, 3H; CH<sub>3</sub>), 0.40 (m, 2H; CH<sub>2</sub>), –6.95 (br. s, *w*<sub>1/2</sub> = 11.0 Hz, 2H; Ru-H), –25.03 (t, *J* = 3.2 Hz, 1H; Ru-H); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, [D<sub>8</sub>]THF, –80 °C, TMS): δ = 180.7 (d, *J*(C,H) = 177 Hz; Ru-CH), 90.7 (s; C<sub>3</sub>Me<sub>3</sub>), 85.4 (s; C<sub>3</sub>Me<sub>3</sub>), 67.2 (s; Ru-C), 37.8 (t, *J*(C,H) = 125 Hz; CH<sub>2</sub>), 34.9 (t, *J*(C,H) = 125 Hz; CH<sub>2</sub>), 25.1 (t, *J*(C,H) = 124 Hz; CH<sub>2</sub>), 16.2 (q, *J*(C,H) = 128 Hz; CH<sub>3</sub>), 13.7 (q, *J*(C,H) = 125 Hz; C<sub>3</sub>Me<sub>3</sub>), 13.6 (q, *J*(C,H) = 125 Hz; C<sub>3</sub>Me<sub>3</sub>); **3-out**: <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, [D<sub>8</sub>]THF, –80 °C, TMS): δ = 3.84 (m, 2H; CH<sub>2</sub>), 1.89 (s, 15H; C<sub>3</sub>Me<sub>3</sub>), 1.77 (s, 30H; C<sub>3</sub>Me<sub>3</sub>), 1.63 (m, 2H; CH<sub>2</sub>), 1.62 (m, 2H; CH<sub>2</sub>), 1.00 (t, *J* = 6.2 Hz, 3H; CH<sub>3</sub>), –0.38 (br. s, *w*<sub>1/2</sub> = 7.0 Hz, 1H; Ru-CH), –11.78 (d, *J* = 4.4 Hz, 2H; Ru-H), –25.96 (dt, *J* = 4.4, 3.6 Hz, 1H; Ru-H); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, [D<sub>8</sub>]THF, –80 °C, TMS): δ = 188.7 (s; Ru-C), 91.9 (s; C<sub>3</sub>Me<sub>3</sub>), 85.8 (s; C<sub>3</sub>Me<sub>3</sub>), 64.6 (d, *J*(C,H) = 156 Hz; Ru-CH), 43.6 (t, *J*(C,H) = 125 Hz; CH<sub>2</sub>), 37.0 (t, *J*(C,H) = 122 Hz; CH<sub>2</sub>), 25.8 (CH<sub>2</sub>; bestätigt durch <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H-HSC- und <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H-COSY-Spektren), 16.2 (q, *J*(C,H) = 128 Hz; CH<sub>3</sub>), 14.7 (q, *J*(C,H) = 125 Hz; C<sub>3</sub>Me<sub>3</sub>), 13.0 (q, *J*(C,H) = 126 Hz; C<sub>3</sub>Me<sub>3</sub>).

## Zwei neue Carbaalane: Verbindungen mit Al<sub>7</sub>C<sub>5</sub>- und zu [B<sub>11</sub>H<sub>11</sub>]<sup>2–</sup> isovalenzelektronischem Al<sub>7</sub>C<sub>4</sub>-Cluster\*\*

Werner Uhl,\* Frank Breher, Arne Lützen und Wolfgang Saak

In der Literatur sind einige Verbindungen beschrieben, in denen einzelne Aluminiumatome in polyedrische Carbaboran-Cluster unter Erreichen hoher Konnektivitäten eingebaut sind.<sup>[1]</sup> Die erste Synthese eines den Carbaboranen verwandten Carbaalans [(AlMe)<sub>8</sub>(CCH<sub>2</sub>Ph)<sub>5</sub>H] **1**, das einen ausschließlich aus Aluminium- und Kohlenstoffatomen bestehenden Cluster aufweist, gelang dagegen erst kürzlich in unserer Arbeitsgruppe durch die Umsetzung von Me<sub>2</sub>AlH mit Me<sub>2</sub>AlC≡CPh.<sup>[2]</sup> **1** lässt sich nach Wade<sup>[3]</sup> den *arachno*-Verbindungen zuordnen, sein Molekülzentrum enthält aber mehr Atome als üblicherweise für Borane beobachtet. Unter Variation der Substituenten versuchen wir, weitere Derivate mit unterschiedlichen Clustergrößen und -strukturen zu synthetisieren, und berichten hier über unsere mit Ethylgruppen erzielten Resultate.

Ähnlich wie bei der Synthese von **1** setzten wir Diethylaluminiumhydrid mit Diethylaluminiumphenylethinid ohne Lösungsmittel bei 50 °C über 12 Stunden um. Dabei entstand Triethylalan [Gl. (a)], das im Vakuum bei 50 °C abdestilliert wurde. Obwohl sich das Produkt (**2**) nach den NMR-Spektren



in hoher Konzentration bildete, bereitete die Kristallisation Schwierigkeiten, und leuchtend orange Kristalle von **2** wurden in 36 % Ausbeute isoliert. Die Kristallstrukturbestimmung von **2** (Abbildung 1)<sup>[4]</sup> ergab ein neues Carbaalan mit einem Cluster aus sieben Al- und fünf C-Atomen. Seine Struktur lässt sich aus derjenigen von **1** ableiten, indem eine Ecke des Al<sub>8</sub>-Würfels unbesetzt bleibt. Damit erhält man drei Al<sub>4</sub>-Vierecke, die wie in **1** durch C-Benzyl-Einheiten überbrückt werden, und drei an einer Kante offene Al<sub>3</sub>-Dreiecke, die durch Wasserstoff (H1) bzw. Alkenylidengruppen C=C(H)Ph (C3, C3') überdacht sind. Somit fehlt ein Hydroaluminierungsschritt mit EtAlH<sub>2</sub>, um das Analogon von **1** zu erhalten. Zu Al1, das an drei Al<sub>4</sub>-Ringern beteiligt ist, ergeben sich kurze Al-Al-Abstände von 260.0 (Al1-Al2) und 256.9 pm

[\*] Prof. Dr. W. Uhl,<sup>[+]</sup> Dipl.-Chem. F. Breher, Dr. A. Lützen, Dipl.-Chem. W. Saak  
Fachbereich Chemie der Universität  
Postfach 2503, 26111 Oldenburg (Deutschland)

[+] Neue Adresse:  
Fachbereich Chemie der Universität  
Hans-Meerwein-Straße, 35032 Marburg (Deutschland)  
Fax: (+49)-6421-282-8917  
E-mail: uhl@chemie.uni-marburg.de

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.wiley-vch.de/home/angewandt/> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.