

Ba-Ru/MgO-Katalysator den Vorteil, dass die Elementbestandteile vollständig wiederverwertbar sind. So können in einem einfachen, dreistufigen Verfahren die Komponenten getrennt und weitgehend (Promotor >97 %, Ruthenium >94 %, Träger) zurückerhalten werden.^[13]

Durch eine wissenschaftsbasierte Optimierung des Ba-Ru/MgO-Katalysators hinsichtlich der Rutheniumbelastung und der Trägereigenschaften sowie der Bedingungen der Ammoniaksynthese (N₂:H₂-Verhältnis etc.) kann eine zusätzliche Erhöhung der Katalysatorleistung dieses Systems erreicht werden, womit die der bisher als Alternative zum industriellen Eisenkatalysator angesehenen Ru/C-Katalysatoren noch weiter übertroffen werden kann. Der auf oxidischem Material geträgerte, mit Bariumverbindungen promotorierte Rutheniumkatalysator wird somit wohl der Ammoniak-katalysator der nächsten Generation sein.

Experimentelles

Für einen typischen Ansatz zur MOCVD-Präparation eines unpromotierten Ru/MgO-Katalysators mit einer Metallbelastung von 5 Gew.-% wurden 2 g MgO (Johnson-Matthey) mit 0.222 g [Ru₃(CO)₁₂] (Strem) in einem Achatmörser etwa 0.5 h innig verrieben. Die so erhaltene, nahezu homogene Katalysatorvorstufe wurde zu Tabletten gepresst, gebrochen und in eine Kornfraktion von 250–355 µm gesiebt. Anschließend wurden die [Ru₃(CO)₁₂]/MgO-Körnchen in eine Quarzampulle überführt und an einer mit einer Turbomolekularpumpe evakuierten Vakuumlinie in einem mehrstufigen Temperaturprogramm (2 K min⁻¹, 313 K, 1 h Halten; 2 h, 343 K, 1 h Halten; 2 h, 393 K, 1 h Halten; 5 h, 723 K, 2 h Halten; Abkühlen auf Raumtemperatur) im Hochvakuum thermisch zersetzt. Die Reduktion zum aktiven Ru/MgO-Katalysator erfolgte in situ in der Mikroreaktor-Flussapparatur beim Aufheizen von Raumtemperatur auf 723 K mit 1 K min⁻¹ im Synthesegasstrom. Die Präparation mittels Imprägnierung ist in einer früheren Arbeit beschrieben.^[9]

Zur Promotierung mit Barium im Molverhältnis Barium:Ruthenium = 1:1 wurde 1 g der thermisch zersetzten, noch nicht reduzierten Vorstufe in einer Lösung von 0.129 g Ba(NO₃)₂ in 60 mL Lösungsmittel (H₂O:EtOH = 50:50) 4 h gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel an einem Rotationsverdampfer bei 363 K und 10 kPa abgezogen. Die promotorierte Katalysatorvorstufe wurde dann bei 363 K im Membranpumpenvakuum (Enddruck: 1 kPa) getrocknet und in der Mikroreaktor-Flussapparatur in situ reduziert. Wesentlicher Bestandteil der Präparation eines hochaktiven promotierten Rutheniumkatalysators ist das zur Katalysatoraktivierung verwendete Temperaturprogramm (vgl. Abbildung 2).

Die katalytische Aktivität der Katalysatoren wurde in einer hochdrucktauglichen Mikroreaktor-Flussapparatur untersucht. Diese Apparatur war mit zwei Reaktoren, zwei voneinander unabhängigen Gasversorgungen und zwei Analysekanälen (NH₃-IR-Detektor BINOS, Fisher-Rosemount) ausgestattet, sodass ein parallelisiertes Katalysator-Screening durchgeführt werden konnte. Diese Anordnung war wegen der langen Aktivierungsphasen der Katalysatoren (siehe dazu auch Abbildung 2) zwingend notwendig. So konnte ein Katalysator in situ aktiviert werden, während ein anderer katalytisch vermessen wurde.

Die H₂-Chemisorptionsmessungen, die die spezifische Ru-Metalloberfläche, die Dispersion und die Ru-Partikelgröße lieferten, wurden an den in situ in einem Autosorb-1C-Gerät der Firma Quantachrome reduzierten Katalysatorproben durchgeführt. Das TEM-Bild wurde mit einem Hitachi-H-8100-Mikroskop von der Ba-Ru/MgO-Ausbauprobe direkt nach der Synthese aufgenommen.

Eingegangen am 9. November 2000 [Z16064]

[1] A. Mittasch, *Adv. Catal.* **1950**, 2, 81–104.

[2] a) K.-I. Aika, K. Tamaru in *Ammonia: Catalysis and Manufacture* (Hrsg.: A. Nielsen), Springer, Berlin, **1995**, S. 103–148; b) O. Hinrichsen, *Catal. Today* **1999**, 53, 177–188, zit. Lit.

- [3] a) A. I. Foster, P. G. James, J. J. McCarroll, S. R. Tennison (The British Petroleum), US-A 4 163 775, **1979**; b) J. J. McCarroll, S. R. Tennison, N. P. Wilkinson (The British Petroleum), US-A 4 600 571, **1986**.
[4] a) G. S. Benner, J. R. Le Blanc, J. M. Lee, H. P. Leftin, P. J. Shires, C. P. van Dijk (The M. W. Kellogg Company), US-A 4 568 532, **1986**; b) A. K. Rhodes, *Oil Gas J.* **1996**, 11, 37–41; c) R. Strait, *Nitrogen Methanol* **1999**, 238, 37–43.
[5] a) Z. Kowalczyk, J. Sentek, S. Jodzis, R. Diduszko, A. Presz, A. Terzyk, Z. Kucharski, J. Suwalski, *Carbon* **1996**, 34, 403–409; b) Z. Kowalczyk, S. Jodzis, W. Rarog, J. Zielinski, J. Pielaszek, *Appl. Catal. A* **1998**, 173, 153–160.
[6] a) S. Dahl, E. Törnqvist, I. Chorkendorff, *J. Catal.* **2000**, 192, 381–390; b) S. Dahl, J. Sehested, C. J. H. Jacobsen, E. Törnqvist, I. Chorkendorff, *J. Catal.* **2000**, 192, 391–399; c) S. Dahl, A. Logadottir, R. C. Egeberg, J. H. Larsen, I. Chorkendorff, E. Törnqvist, J. K. Nørskov, *Phys. Rev. Lett.* **1999**, 83, 1814–1817; d) S. Dahl, P. A. Taylor, E. Törnqvist, I. Chorkendorff, *J. Catal.* **1998**, 178, 679–686; C. J. H. Jacobsen, S. Dahl, P. L. Hansen, E. Törnqvist, H. Topsøe, D. V. Prip, P. B. Moenshaug, I. Chorkendorff, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2000**, 163, 19–26.
[7] R. van Hardeveld, A. van Montfoort, *Surf. Sci.* **1966**, 4, 396–430.
[8] a) H. Bielawa, O. Hinrichsen, M. Muhler, *J. Catal.*, eingereicht; b) H. Bielawa, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, **2000**.
[9] F. Rosowski, A. Hornung, O. Hinrichsen, D. Herein, M. Muhler, G. Ertl, *Appl. Catal. A* **1997**, 151, 443–460.
[10] A. Nielsen, *An Investigation of Promoted Iron Catalysts for the Synthesis of Ammonia*, 3. Aufl., Gjellerup, Kopenhagen, **1968**.
[11] K. Aika, T. Takano, S. Murata, *J. Catal.* **1992**, 136, 126–140.
[12] a) P. Cong, R. D. Doolen, Q. Fan, D. M. Giaquinta, S. Guan, E. W. McFarland, D. M. Poojary, K. Self, H. W. Turner, W. H. Weinberg, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 508–512; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 484–488; b) B. Jandeleit, D. J. Schaefer, T. S. Powers, H. W. Turner, W. H. Weinberg, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 2648–2689; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2476–2514.
[13] M. Muhler, O. Hinrichsen, H. Bielawa, C. J. H. Jacobsen (Haldor Topsøe A/S), DK-A 3157237003, **2000**.

Molekulare Super-Drähte durch Selbstorganisation von Übergangsmetall-Clusteranionen und Metallkationen

Takayuki Nakajima, Atsushi Ishiguro und Yasuo Wakatsuki*

Die Selbstorganisation diskreter Einheiten zur Konstruktion von Supramolekülen oder Netzen aus Koordinationsverbindungen ist eines der aktuellen Hauptforschungsgebiete der Anorganischen und der Metallorganischen Chemie.^[1] In der überwiegenden Mehrheit werden die Bausteine dieser Moleküle durch starke Metal-Ligand-Metall-Wechselwirkungen oder durch schwächere Kräfte wie Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den unterschiedlichen Metallzentren koordinierenden Liganden zusammengehalten. In einigen Fällen führen die Metall-do-Bindungskräfte quadratisch-planarer Komplexe zur Bildung einer stapelartigen, eindimensionalen (1D-), über Metall-Metall-Bindungen gebildeten Struktur im Festkörper. Beispielsweise wurden

[*] Dr. Y. Wakatsuki, Dr. T. Nakajima, Dipl.-Chem. A. Ishiguro
RIKEN (The Institute of Physical and Chemical Research)
Wako-shi, Saitama 351-0198 (Japan)
Fax: (+81) 484-62-4665
E-mail: waky@postman.riken.go.jp

(Pt-Pt) $_{\infty}$ -Ketten beschrieben, in denen die Metall-Metall-Abstände von solchen für schwache Wechselwirkungen bis zu solchen für diskrete Bindungen reichen.^[2] Das strukturverwandte 1D-Stapelpolymer $\{Ru(CO)_4\}_{\infty}$ wurde durch Pulverdiffraktometrie strukturell aufgeklärt.^[3] Die Herstellung eines eindimensionalen, über Rh-Rh-Bindungen aufgebauten polymeren Komplexes gelang durch elektrochemische Reduktion eines Rh^{III}-Rh^{III}-Dimers, welches lediglich Acetonitrilliganden aufwies.^[4] Diese Reaktion wurde als radikalische Polymerisation einer an den Elektroden gebildeten, instabilen $[Rh_2^{I,II}]$ -Spezies interpretiert. Kristalle einer nicht gestapelten, zickzackförmigen Kette von Co-Cu-Kernen sind präparativ einfacher zugänglich, z. B. durch Reaktion von $Na[Co(CO)_4]$ mit $CuCl$.^[5] Wir berichten hier über eine neue Klasse von 1D-Komplexen, die aus mehrkernigen Clustern aufgebaut sind und unendliche, heteroleptische über Metal-Metall-Bindungen aufgebaute Ketten bilden. Dieser neuartige „Super-Draht“ wurde durch alternierende Selbstanordnung von anionischen Clusterkomplexen und einer kationischen Metallspezies erhalten.

1983 konnten Heaton und Mitarbeiter durch NMR-Spektroskopie nachweisen, dass die Zugabe von Ag^+ zu einer Lösung von $[Rh_6C(CO)_{15}]^{2-}$ zur Bildung einer oligomeren Spezies des Typs $\{Ag_n[Rh_6C(CO)_{15}]_n\}^{n-}$ ($n > 3$) führt. Jedoch waren die von ihnen hierbei isolierten Kristalle lediglich vom strukturell einfacheren Sandwich-Typ $\{Ag[Rh_6C(CO)_{15}]_2\}^{3-}$.^[6] Es erschien uns daher interessant, diese Reaktion mit dem analogen Ruthenium-Cluster durchzuführen, da dieser im Unterschied zum Rh_6 -Kern nicht trigonal-prismatisch, sondern hexagonal ist. Es war bereits bekannt, dass die Reaktionen von mehrkernigen Ruthenium-Clusteranionen mit Ag^+ ^[7] und Cu^+ ^[7a, 8] sandwichartige Komplexe wie im Falle des von Heaton isolierten Rhodiumkomplexes liefern. Allerdings werden fast alle dieser isolierten rutheniumhaltigen Produkte durch eingeschlossene Chlorid-Ionen stabilisiert, die bei der Synthese in Form des Reagens $[PPN]Cl$ ($PPN = [N(PPh_3)_2]^+$) eingeführt wurden.

Was wäre aber das Produkt einer solchen Reaktion, wenn man auf Chlorid im Reaktionssystem verzichten würde? Hierzu führten wir die Reaktion des sechskernigen dianionischen Ruthenium-Clusters $[PPN]_2[Ru_6C(CO)_{16}]$ ($[PPN]_21$) mit äquimolaren Mengen an $AgNO_3$ in THF bei Raumtemperatur durch. Über 12 h nahm die charakteristische $\tilde{\nu}(CO)$ -Bande bei 1998 cm^{-1} langsam an Intensität zu, wohingegen die von **1** bei 1973 cm^{-1} vollständig verschwand; das Reaktionsgemisch blieb über den gesamte Zeitraum homogen. Die durch Abdampfen des Lösungsmittels in 90% Ausbeute erhaltenen Mikrokristalle hatten die Zusammensetzung $[PPN][AgRu_6C(CO)_{16}]$ ($[PPN]2$). Dieser Komplex ist in Aceton löslich und weist vermutlich, wie von Heaton für den Rhodiumkomplex beobachtet, in Lösung eine oligomere Struktur auf.^[4] Das Festkörper-IR-Spektrum von $[PPN]2$ ist weitestgehend identisch mit dem in Lösung gemessenen: Es zeigt die $\tilde{\nu}(CO)$ -Bande bei 1999 cm^{-1} (KBr), welche allerdings breiter ist als die in Lösung gemessene. Die röntgenstrukturanalytisch bestimmte Molekülstruktur der durch Kristallisation aus Aceton/Methanol erhaltenen, dunkelroten Kristalle zeigt Abbildung 1. Die unendlichen Ketten aus alternierenden Ruthenium-Cluster- und -Silber-Ion-Einheiten sind je-

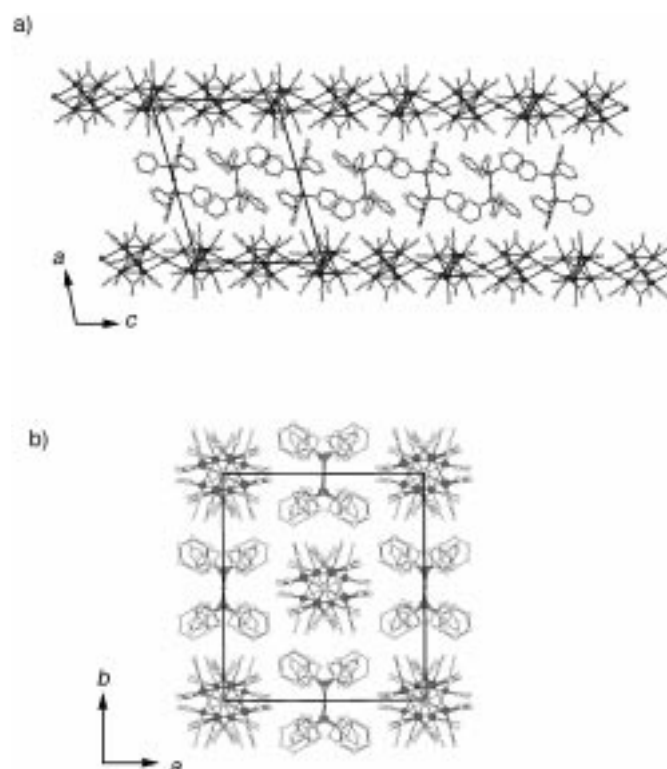


Abbildung 1. Anordnung von $\{[PPN]2\}_{\infty}$ im Kristall entlang der *b*-Achse (a) und der *c*-Achse (b).

weils untereinander durch Schichten aus den PPN-Kationen getrennt (Abbildung 1 a). Der Blick entlang der Polymerachse (Abbildung 1 b) verdeutlicht, dass sowohl die Ruthenium-Cluster als auch die PPN-Kationen von ähnlicher Größe sind, was die beobachtete Anordnung von $\{[PPN]2\}_{\infty}$ im Kristall ermöglicht. Untersucht man die starren Metallketten etwas näher (Abbildung 2), findet man, dass das verbrückende

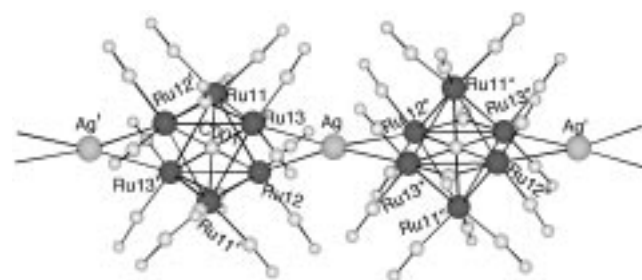


Abbildung 2. Ausschnitt aus der Struktur des Anions **2** in $\{[PPN]2\}_{\infty}$. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Ag-Ru12 2.9185(4), Ag-Ru13 2.9425(4), Ru11-Ru12 2.8903(5), Ru11-Ru13 2.9348(6), Ru12-Ru13 3.046(1), Ru11'-Ru12 2.9405(6), Ru11'-Ru13 2.9006(5), Ru12-Ru13' 2.8545(4), C001-Ru11 2.0372(4), C001-Ru12 2.0856(4), C001-Ru13 2.0888(4); Ru12-Ag-Ru13 62.62(1).

Silberatom verzerrt-tetraedrisch umgeben ist; der Diederwinkel Ag-Ru12-Ru13/Ag-Ru12*-Ru13* beträgt 49.9° . Da sowohl das Silber- als auch das Kohlenstoffzentrum des Ru_6 -Kerns Inversionszentren sind, sind lediglich drei Rutheniumatome und ein Silberatom kristallographisch unabhängig. Die Ag-Ru12- und Ag-Ru13-Bindungslängen betragen 2.9185(4) bzw. 2.9425(4) Å. Die vom Silberatom überbrückte Kante

Ru12-Ru13 ist 3.046(1) Å lang und damit deutlich länger, als der Durchschnitt der anderen fünf unabhängigen Ru-Ru-Bindungen (2.907 Å). Der polymere Komplex $\{[\text{PPh}_4]_2\}_\infty$ wurde analog aus $[\text{PPh}_4]_2\mathbf{1}$ und AgNO_3 in 93 % Ausbeute hergestellt und strukturell charakterisiert. Das Anion weist im Festkörper eine ähnliche Struktur auf wie $\{[\text{PPN}]_2\}_\infty$.

Beim Erhitzen einer Lösung von $\{[\text{PPN}]_2\}_\infty$ in Aceton auf 60 °C war keinerlei Veränderung der spektroskopischen Eigenschaften zu beobachten. Stattdessen konnte man nach 12 h $\{[\text{PPN}]_2\}_\infty$ unverändert quantitativ zurückgewinnen. Der löslichere Komplex $\{[\text{PPh}_4]_2\}_\infty$ war etwas reaktiver; suspendierte man 50 mg $\{[\text{PPh}_4]_2\}_\infty$ in Methanol (20 mL) bei 60 °C, ging der Komplex nach einiger Zeit vollständig in Lösung und aufgenommene IR-Spektren begannen sich langsam zu verändern. Nach 12 h ließ sich ein dunkelroter kristalliner Komplex in 42 % Ausbeute aus der Lösung isolieren. Hierbei handelte es sich nicht um zurückgewonnene polymere oder oligomere Ausgangsverbindung, sondern um $[\text{PPh}_4]_2\text{-}[\text{AgRu}_6\text{C}(\text{CO})_{15}]_2$ ($[\text{PPh}_4]_2\mathbf{3}$), das durch den Verlust von einem CO-Liganden pro Ru_6 -Einheit entstanden war. Die Struktur des Anions $\mathbf{3}$ (Abbildung 3), die durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestimmt wurde, ähnelt sehr der

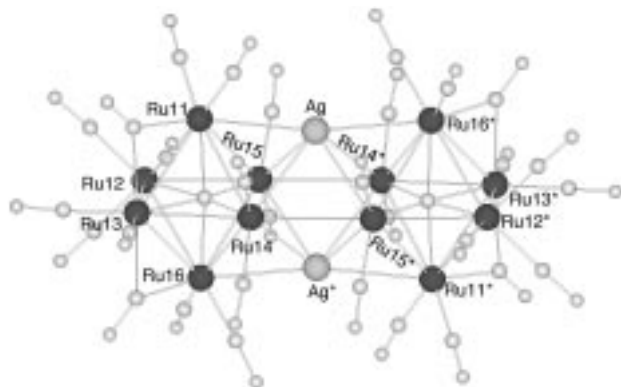


Abbildung 3. Struktur des Anions $\mathbf{3}$ im Kristall. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Ag-Ru11 2.883(2), Ag-Ru14 2.848(1), Ag-Ru15 2.826(2), Ag-Ru16 2.881(2), Ag*-Ru14 2.874(2), Ag*-Ru15 2.816(2), Ru14-Ru15* 3.033(2), Ru14-Ru15 3.222(2); Ru14-Ag-Ru15 69.20(4), Ru14*-Ag-Ru15 64.29(4), Ru14-Ag-Ru15* 64.77(4), Ru14*-Ag-Ru15* 68.97(4), Ag-Ru14-Ag* 77.06(4), Ag-Ru15-Ag* 78.36(4).

des gemischt-metallischen Palladium-Ruthenium-Clusters $[\text{PPN}]_2[\text{Pd}_2\text{Ru}_{12}\text{C}_2(\text{CO})_{30}]$, der kürzlich aus $[\text{PPN}]_2\mathbf{1}$ und $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4]^{2+}$ hergestellt wurde.^[9] Im Anion $\mathbf{3}$ befindet sich ein kristallographisches Symmetriezentrum im Mittelpunkt des Moleküls (zwischen Ag und Ag*). Die Silberatome verbrücken die beiden Ru_6 -Kerne durch Überkappung der trigonalen Clusterflächen. Aufgrund dessen weist jedes Silberatom sechs Ag-Ru-Bindungen auf, deren Längen zwischen 2.816(2) und 2.883(2) Å betragen. Wie im Falle des Palladium-Analogon wechselwirken die Atome Ru14 und Ru15 sowie Ru14* und Ru15* des Ru_6 -Kerns mit den beiden verbrückenden Silberatomen. Hierdurch wird der Abstand zwischen den beiden Ru_6 -Kernen mit 3.222(2) Å zu lang für eine Ru-Ru-Bindung.

Mehrkernige anionische Cluster können durch Selbstorganisation mit kationischen Metallspezies neuartige eindimen-

sionale polymere Festkörper bilden. Diese aus Clustern aufgebauten Drähte sind bemerkenswert stabil: So lässt sich die Kette durch Lösen bei Raumtemperatur reversibel in Oligomere zerteilen, die beim Entfernen des Solvens erneut die polymere Form bilden. Lediglich nach längerem Erhitzen in Lösung bildet der polymere Komplex mit PPh_4 als Kation ($\{[\text{PPh}_4]_2\}_\infty$) eine dimere Spezies, die durch Verlust eines CO-Liganden pro Clustereinheit unter gleichzeitiger Verschiebung der verbrückenden Silberatome von einer Kante zu einer Fläche des Rutheniumcluster-Kerns erfolgt.

Experimentelles

Alle Reaktionen wurden in absoluten Lösungsmitteln und unter Argon durchgeführt. Kristallstrukturanalyse: Datensammlung: Rigaku-RAXIS-IV-Imaging-Plate-Diffraktometer (MoK_α -Strahlung Graphitmonochromator; $\lambda = 0.71073$ Å). Lösung durch Direkte Methoden, erweitert mit Fourier-Techniken, Verfeinerung mit voller Matrix gegen $|F^2|$. Verwendete Programme: teXsan crystallographic software package (Molecular Structure Corporation, 1992). Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-152134 ($\{[\text{PPN}]_2\}_\infty$), -152136 ($\{[\text{PPh}_4]_2\}_\infty$) und -152135 ($[\text{PPh}_4]_2\mathbf{3}$) beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44)1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

$\{[\text{PPN}][\text{AgRu}_6\text{C}(\text{CO})_{16}]\}_\infty$: Ein Gemisch aus $[\text{PPN}]_2[\text{Ru}_6\text{C}(\text{CO})_{16}]$ (200 mg, 0.09 mmol) und AgNO_3 (16 mg, 0.09 mmol) in THF (30 mL) wurde unter Lichtausschluss bei Raumtemperatur 12 h in einem 100-mL-Schlenk-Gefäß gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend durch Celite filtriert, das Solvens im Vakuum entfernt und der feste rote Rückstand mit Methanol gewaschen, um anhaftendes $[\text{PPN}]\text{NO}_3$ zu entfernen. $\{[\text{PPN}]_2\}_\infty$ fiel als mikrokristalliner Feststoff an (155 mg, 97 %). Eine analytisch reine Probe wurde durch Rekristallisation aus Aceton/Methanol bei Raumtemperatur in Form dunkelroter Plättchen erhalten. IR (THF): $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1998(\text{s}) \text{ cm}^{-1}$; Elementaranalyse (%): ber. für $\text{C}_{33}\text{H}_{30}\text{AgNO}_{16}\text{P}_2\text{Ru}_6$ (1713.05): C 37.16, H 1.77, N 0.82; gef.: C 37.15, H 1.74, N 0.79. Kristallographische Daten für $\{[\text{PPN}]_2\}_\infty$: $M_r = 1713.06$, monoklin, Raumgruppe $C2/c$ (Nr. 15), $a = 20.490(4)$, $b = 17.702(7)$, $c = 15.722(2)$ Å, $\beta = 104.09(1)^\circ$, $V = 5530(2) \text{ Å}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.060 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 20.4 \text{ cm}^{-1}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $R_1 = 0.031$, $R_2 = 0.038$ für 4730 Reflexe mit $I > 4\sigma(I)$.

$\{[\text{PPh}_4]_2\}_\infty$: Dunkelrote Plättchen; IR (THF): $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1998(\text{s}) \text{ cm}^{-1}$; Elementaranalyse (%): ber. für $\text{C}_{41}\text{H}_{20}\text{AgO}_{16}\text{P}_2\text{Ru}_6$ (1513.86): C 32.52, H 1.33; gef.: C 32.20, H 1.30. Kristallographische Daten für $\{[\text{PPh}_4]_2\}_\infty$: $M_r = 1514.46$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2), $a = 15.938(6)$, $b = 22.029(9)$, $c = 15.775(9)$ Å, $\alpha = 99.23(3)$, $\beta = 107.65(2)$, $\gamma = 104.95(5)^\circ$, $V = 4925(5) \text{ Å}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.055 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 22.8 \text{ cm}^{-1}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $R_1 = 0.052$, $R_2 = 0.086$ für 9518 Reflexe mit $I > 4\sigma(I)$.

$[\text{PPh}_4]_2[\text{Ru}_{12}\text{C}_2(\text{CO})_{30}\text{Ag}_2]$: Eine Suspension von $\{[\text{PPh}_4]_2\}_\infty$ (50 mg, 0.033 mmol) in Methanol (20 mL) wurde bei 60 °C 12 h in einem 100-mL-Schlenk-Gefäß gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde der dunkelrote Feststoff an Kieselgel (desaktiviert mit 10 Gew.-% H_2O) mit CH_2Cl_2 chromatographiert. Das dunkelrot gefärbte Eluat gab nach dem Eindampfen zur Trockene $[\text{PPh}_4]_2\mathbf{3}$ (21 mg, 0.007 mmol) als dunkelroten Feststoff. Durch Rekristallisation aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Methanol}$ wurde eine analytisch reine Probe in Form von dunkelroten Nadeln erhalten. IR (THF): $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 2033(\text{s})$, 2017(s), 2002(s) cm^{-1} ; Elementaranalyse (%): ber. für $\text{C}_{80}\text{H}_{40}\text{Ag}_2\text{O}_{30}\text{P}_2\text{Ru}_{12}$ (2971.70): C 32.32, H 1.36; gef.: C 32.12, H 1.38. Kristallographische Daten für $[\text{PPh}_4]_2\mathbf{3}$: $M_r = 2972.90$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2), $a = 13.417(2)$, $b = 13.967(2)$, $c = 14.728(2)$ Å, $\alpha = 63.25(1)$, $\beta = 65.26(1)$, $\gamma = 87.17(1)^\circ$, $V = 2205.3(6) \text{ Å}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.237 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 25.4 \text{ cm}^{-1}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $R_1 = 0.055$, $R_2 = 0.058$ für 4537 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$.

Eingegangen am 16. November 2000 [Z16121]

- [1] Aktuelle Übersichtsartikel: a) P. J. Stang, B. Olenyuk, *Acc. Chem. Res.* **1997**, 30, 502; b) D. Braga, F. Grepioni, G. R. Desiraju, *Chem. Rev.* **1998**, 98, 1375; c) O. M. Yaghi, H. Li, C. Davis, D. Richardson, T. L. Groy, *Acc. Chem. Res.* **1998**, 31, 474; d) P. F. H. Schwab, M. D. Levin, J. Michl, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 1863; e) S. Leininger, B. Olenyuk, P. J. Stang, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 853.
- [2] a) G. Gliemann, H. Yersin, *Struct. Bonding (Berlin)* **1985**, 62, 87; b) K. Sakai, M. Takeshita, Y. Tanaka, T. Ue, M. Yanagisawa, M. Kosaka, T. Tsubomura, M. Ato, T. Nakano, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 11353; c) K. Sakai, Y. Tanaka, Y. Tsuchiya, K. Hirata, T. Tsubomura, S. Iijima, A. Bhattacharjee, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 8366.
- [3] N. Masciocchi, M. Morest, P. Cairati, F. Ragani, A. Sinori, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 471.
- [4] M. E. Prater, L. E. Pence, R. Clérac, G. M. Finnis, C. Campana, P. Auban-Senzier, D. Jérôme, E. Canadell, K. R. Dunbar, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 8005.
- [5] P. Klüfers, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 59; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 70.
- [6] B. T. Heaton, L. Strona, S. Martinengo, D. Strumolo, V. G. Albano, D. Braga, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1983**, 2175.
- [7] a) S. M. Draper, A. D. Hattersley, C. E. Housecroft, A. L. Rheingold, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1365; b) D. S. Shephard, T. Maschmeyer, B. F. G. Johnson, J. M. Thomas, G. Sankar, D. Ozkaya, W. Zhou, R. D. Oldroyd, R. G. Bell, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2337; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2242.
- [8] a) M. A. Beswick, J. Lewis, P. R. Raithby, M. C. Ramirez de Arellano, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 4033; b) M. A. Beswick, J. Lewis, P. R. Raithby, M. C. Ramirez de Arellano, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 303; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 291; c) M. A. Beswick, J. Lewis, P. R. Raithby, M. C. R. Ramirez de Arellano, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2311; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2227.
- [9] T. Nakajima, A. Ishiguro, Y. Wakatsuki, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 1175; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 1131.

zur Herstellung vieler homo- und heterocyclischer Verbindungen genutzt. Unter diesen Cyclisierungen nimmt die Bildung von Cyclopropanen eine Sonderstellung ein, denn sie konnte nur sehr selten beobachtet werden. Der Grund dafür ist in der beträchtlichen Ringspannung des fünfgliedrigen Übergangszustandes zu suchen. In nahezu allen Fällen, in denen Cyclopropane durch die Norrish-Yang-Reaktion erhalten wurden, ist ein primär ablaufender Photoelektrotransfer (PET) entweder nachgewiesen worden oder erscheint sehr wahrscheinlich.^[5]

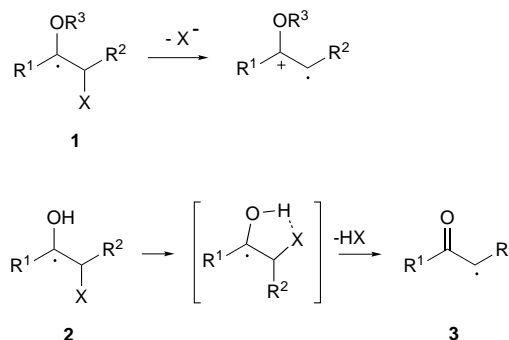
Wie zu erwarten ist, erfolgt die intramolekulare Wasserstoffabstraktion bei der Norrish-Yang-Reaktion bevorzugt aus der γ -Position, wobei 1,4-Diradikale gebildet werden, es sei denn, diese Position ist blockiert (hinsichtlich Ausnahmen siehe Lit. [6]). Basierend auf diesem Kenntnisstand entwickelten wir eine Methode, die auf der seit langem bekannten Eigenschaft von Monoradikalen beruht, dass sie hervorragende Nachbargruppen für die Eliminierung von Abgangsgruppen sind.^[7] Insbesondere dann, wenn das Radikalzentrum durch ein Sauerstoffatom stabilisiert wird, findet diese Eliminierung äußerst schnell statt. Hierbei müssen zwei Fälle unterschieden werden, die sich hinsichtlich des Reaktionsmechanismus grundlegend unterscheiden. Während die α -Alkoxyradikale **1** einer heterolytischen Spaltung unter Bildung freier Ionen unterliegen, ist für die α -Hydroxyradikale **2** eine konzertierte Eliminierung der Säure HX nachgewiesen worden (Schema 1).^[8] Wir waren vor allem am zweiten Fall

Ein neuer photochemischer Zugang zu Cyclopropanen**

Pablo Wessig* und Olaf Mühling

Cyclopropane haben seit jeher den Organiker fasziniert. Aufgrund ihrer beträchtlichen Ringspannung sind sie vielseitige Synthesebausteine und jedes Jahr wird eine Vielzahl interessanter Anwendungen veröffentlicht. Darüber hinaus sind Cyclopropane in vielen Naturstoffen anzutreffen^[1] und wurden auch genutzt, um die konformative Beweglichkeit von Molekülen (z. B. Peptiden^[2]) einzuschränken. Es gibt heute viele wertvolle Methoden zur Herstellung von Cyclopropanen,^[3] aber ungeachtet dessen besteht immer noch ein großer Bedarf an neuen Methoden. In dieser Arbeit möchten wir über einen neuartigen photochemischen Zugang zu Cyclopropanen berichten.

Die Norrish-Yang-Reaktion, die zu den am besten untersuchten photochemischen Reaktionen zählt,^[4] wurde bisher



Schema 1. Spaltungsmechanismen von α -Alkoxyradikalen **1** und α -Hydroxyradikalen **2**.

interessiert, denn α -Hydroxyradikale sind Zwischenstufen der Norrish-Yang-Reaktion. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass in dem gebildeten Enolatradikal **3** die Spindichte verglichen mit **2** um ein Kohlenstoffatom verschoben ist.

Es stellte sich nun die Frage, ob die Geschwindigkeit der Säureeliminierung groß genug ist, um innerhalb der sehr kurzen Lebensdauer der in der Norrish-Yang-Reaktion gebildeten Triplett-Diradikale (ca. 10 ns) ablaufen zu können.

Zunächst optimierten wir die Reaktionsbedingungen an dem Modellsystem 2-X-Butyrophenon **4**, wobei X^- eine Abgangsgruppe ist (Schema 2). Wir fanden, dass Dichlormethan als Lösungsmittel am besten geeignet ist, während in einigen anderen Lösungsmitteln, wie z. B. Diethylether, die Norrish-Typ-II-Spaltung des Triplett-1,4-Diradikals **5** dominiert. Wie erwartet, muss die Abgangsgruppe X^- das Gegen-

[*] Priv.-Doz. Dr. P. Wessig, O. Mühling
Institut für Chemie
Humboldt-Universität zu Berlin
Hessische Straße 1–2, 10115 Berlin (Deutschland)
Fax: (+49)30-2093-6940
E-mail: pablo=wessig@chemie.hu-berlin.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (We1850/3-1) unterstützt.