

1: In einer typischen Reaktion werden bei reduziertem Druck äquimolare Mengen (0.5–2.0 mmol) **3** und ClF bei 23 °C durch einen Teflon-FEP-Schlauch (35 cm × 1 cm Außendurchmesser) geleitet, der 20 g eines granulierten CsF-Katalysators enthält. Die berechnete Fließgeschwindigkeit betrug 0.37 cm³ s⁻¹. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend in einer Kühlfalle bei –196 °C unter angelegtem Vakuum ausgefroren. Die bei –196 °C kondensierten Gase wurden mehrmals im Vakuum über Fallen von –152 und –196 °C destilliert. Man erhielt in der auf –196 °C gekühlten Falle **1**, das mit geringen Anteilen an COF₂ und nicht umgesetztem ClF verunreinigt war. Dieses ClF wurde von **1** abgetrennt, indem bei –196 °C SO₂ im Überschuß auf das Reaktionsgemisch aufkondensiert wurde und man die Probe dann auf etwa –100 °C kommen ließ. Dabei reagiert ClF mit SO₂ zu SO₂ClF, das zusammen mit dem überschüssigen SO₂ leicht durch Vakuumdestillation über Fallen von –140 und –196 °C entfernt werden kann.

1: Fp < –160 °C/K, p ≈ –80 °C bis –90 °C; ¹⁹F-NMR (188 MHz, CFCl₃, 25 °C, CCl₄): δ = 29.9 (s); IR (Gas): siehe Tabelle 1; Raman (CFCl₃, ca. –100 °C): siehe Tabelle 1; MS (20 eV): m/z 82 (M⁺, Spuren), 66 (CF₂O⁺, 84), 50 (CF₂⁺, 4), 47 (FCO⁺, 100), 44 (CO₂⁺, 28), 32 (O₂⁺, 6), 28 (CO⁺, 10), 16 (O⁺, 3). Der Molekülpeak wurde durch Ionen-selektive Aufnahme bestätigt.

Die Reaktionen von reinem **1** (0.2 mmol) mit CF₃CFCF₂ (0.5 mmol), CF₂CFCl (0.5 mmol) und CF₃CFH (0.5 mmol) wurden in einem 50 mL-Glasreaktor durchgeführt, wobei **1** und das Alken bei –196 °C durch Anlegen eines Vakuums in den Reaktor eingebracht wurden. Das Reaktionsgemisch wurde 4 h bei 22 °C stehen gelassen und die gebildeten Produkte IR- und NMR-spektroskopisch identifiziert. Die Reaktionen von **1** in CFCl₃ wurden im selben Maßstab durchgeführt, indem man CFCl₃ und das Alken bei 22 °C in dem 50 mL-Reaktor mischte, die Mischung auf –196 °C abkühlte und **1** durch Anlegen eines Vakuums aufkondensierte. Man ließ die Mischung dann 4 h bei 22 °C stehen und entfernte anschließend das Lösungsmittel durch Vakuumdestillation. Die ¹⁹F-NMR-spektroskopisch bestimmten Ausbeuten an den jeweiligen Epoxiden lagen für beide Reaktionsarten bei ca. 95 %. Die Epoxide wurden nicht vom Alkenüberschuß abgetrennt.

Eingegangen am 7. Dezember 1992,
ergänzte Fassung am 12. Februar 1993 [Z 5730]

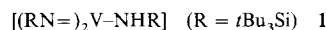
- [1] a) R. W. Murray, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1187; b) W. Adam, R. Curci, J. O. Edwards, *Acc. Chem. Res.* **1989**, *22*, 205.
- [2] a) D. Cremer, T. Schmidt, J. Gauss, T. R. Radhakrishnan, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 431; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 427; b) R. D. Bach, J. L. Andres, A. L. Owensby, H. B. Schlegel, J. J. W. McDowall, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7207.
- [3] a) R. A. Mitsch, *J. Heterocycl. Chem.* **1966**, *3*, 245; *J. Org. Chem.* **1968**, *33*, 1847; b) M. D. Meyers, S. Frank, *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 1455.
- [4] R. J. Talbott, P. J. Thompson (3M Co.), US-A 3632606, **1972**; *Chem. Abstr.* **1972**, *76*, P 99638.
- [5] K. O. Christe, D. Plipovich, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 51.
- [6] M. Rahman, M. L. McKee, P. B. Shevlin, R. Szttyrbicka, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4002.
- [7] R. L. Cauble, G. H. Cady, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 5161.
- [8] Details zur Synthese und zu den Eigenschaften von **2** werden getrennt veröffentlicht werden.
- [9] a) G. E. Gould, L. R. Anderson, D. E. Young, W. B. Fox, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 1310; b) C. J. Schack, W. Maya, *ibid.* **1969**, *91*, 2902.
- [10] M. Lustig, A. R. Pitochelli, J. K. Ruff, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 2841.
- [11] W. Navarrini, S. Fontana (Ausimont, SpA), EP-B 499 157, **1992**; *Chem. Abstr.* **1992**, *117*, 236286h; *J. Fluorine Chem.* **1992**, *58*, 290; W. Navarrini, V. Tortelli, A. Zedda, *ibid.* **1992**, *58*, 143.
- [12] J. S. Francisco, I. H. Williams, *Chem. Phys.* **1985**, *93*, 71.

Addition von C-H-Bindungen an eine V=NR-Bindung: Aktivierung von Kohlenwasserstoffen durch ein sterisch belastetes Vanadiumsystem

Von Jan de With und Andrew D. Horton*

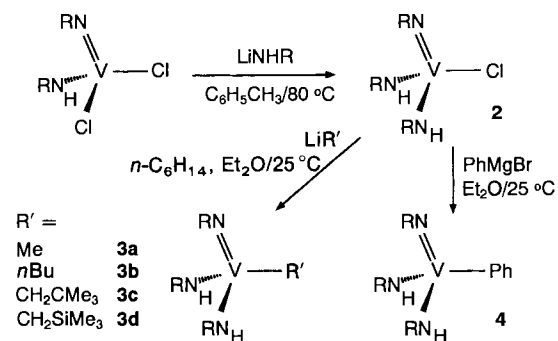
Elektrophile Komplexe, deren Zentralatom ein Metall der Gruppen 3 und 4 oder ein f-Element ist, katalysieren Alkenpolymerisationen^[1] und aktivieren C-H-Bindungen^[1 a, 2]; entsprechende Reaktionen mit V-Komplexen scheiterten bislang an der Instabilität von V^V-Komplexen mit σ-gebundenen Kohlenwasserstoffliganden^[3]. Kürzlich erschienene Be-

richte über die hohe Reaktivität von M=NR-Bindungen in koordinativ ungesättigten Imidokomplexen^[4] und unsere eigenen Synthesen stabiler V^V-Komplexe mit sterisch anspruchsvollen Stickstoffliganden^[5] veranlaßten uns, die Herstellung von Imidovanadiumkomplexen mit dreifach koordiniertem Metallzentrum zu versuchen. Wir wollten Komplex **1** durch thermische Eliminierung von R'-H aus



[RN=V(NHR)₂R'] herstellen. Dies sollte möglich sein, da das V-Atom einen kleinen Kovalenzradius hat und die V-C-Bindungen – wie M-C-Bindungen mit Metallen der ersten Übergangsmetallreihe – vergleichsweise schwach sind. Aufgrund der verstärkten Konkurrenz um die π-Akzeptororbitale des Metallatoms in Bisimidokomplexen^[6] wurden eine höhere Nucleophilie des Imido-N-Atoms und eine stärkere Polarisierung von C-H-Bindungen erwartet. Wir berichten hier über die erfolgreiche Addition einer Vielzahl unterschiedlicher C-H-Bindungen an eine reaktive V=N-Bindung.

Durch drei sterisch anspruchsvolle Stickstoffliganden stabilisierte kristalline Komplexe mit σ-gebundenen Kohlenwasserstoffliganden wurden in guten Ausbeuten in zwei Schritten aus den leicht zugänglichen Verbindungen [RN=V(NHR)Cl₂]^[5] erhalten (Schema 1). Daß die mono-

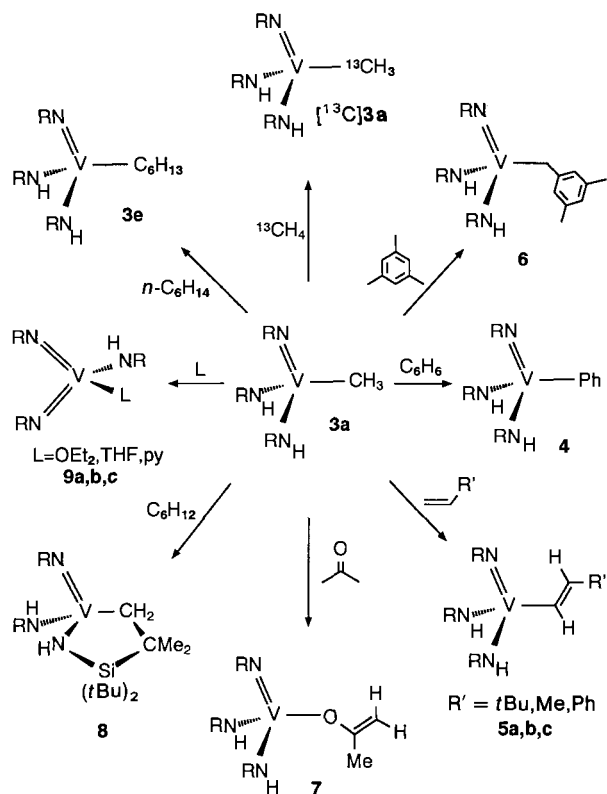


Schema 1. Synthese sterisch belasteter Vanadiumkomplexe mit σ-gebundenen Kohlenwasserstoffliganden. R = tBu₃Si.

meren, pseudotetraedrisch gebauten Komplexe eine Symmetrieebene haben, deuten die Nichtunterscheidbarkeit der zwei Amidoliganden und das Auftreten nur eines einzigen Resonanzsignals für VCH₂ in den ¹H-NMR-Spektren von **3b–d** sowie **3e** und **6** an (siehe Schema 2). In Übereinstimmung mit früheren Untersuchungen werden die ⁵¹V-NMR-Resonanzsignale der Komplexe [RN=V(NHR)₂R'] mit zunehmender π-Donorfähigkeit des Liganden R' zu höherem Feld verschoben (Alkyl > Alkenyl, Ph > Cl > OR)^[3 b, 5].

Daß die Komplexe **3** C-H-Bindungen aktivieren können, bestätigte sich erstmals durch die glatte Bildung des Phenylkomplexes **4** bei der Thermolyse der Methylverbindung **3a** in C₆H₆ (5 h, 80 °C). Komplex **3a** bildet ohne Nebenreaktionen bei 80 °C mit einer Reihe von Substraten Aktivierungsprodukte im präparativen Maßstab (Schema 2). Dabei wird **3a** entweder als reine Substanz oder gelöst in inertem Cyclohexan eingesetzt. Andere Alkylkomplexe zeigen ein ähnliches C-H-Aktivierungspotential; es gab keine Anzeichen für eine konkurrierende, sterisch anspruchsvollere β-H-Eliminierung aus den Komplexen mit β-Wasserstoffatomen (z. B. **3b**).

[*] Dr. A. D. Horton, J. de With
Koninklijke/Shell-Laboratorium, Amsterdam (Shell Research B.V.)
P.O. Box 3003, NL-1003 AA Amsterdam (Niederlande)
Telefax: Int. + 20/630-8025



Schema 2. Methaneliminierung aus **3a** (16 h, 80 °C; $\text{R} = t\text{Bu}_3\text{Si}$; [^{13}C]**3a** wurde in C_6D_{12} , **5a–c** und **7** in C_6H_{12} gebildet).

Die Bildung von $\text{R}'\text{-H}$ (und nicht von $\text{R}'\text{-D}$) bei der Thermolyse der Komplexe **3** in C_6D_6 belegt, daß die C-H-Aktivierung nicht über eine einfache σ -Bindungsmetathese^[2] verläuft. Das intermediäre Auftreten der instabilen Komplexe **1** mit dreifach koordiniertem Vanadiumzentrum, die C-H-Bindungen an eine der beiden $\text{V}=\text{N}$ -Bindungen addieren könnten, ist aufgrund der Bildung der Lewis-Basen-Addukte **9a–c** bei der Thermolyse von **3** in Ether, THF bzw. Pyridin/ C_6D_6 sehr wahrscheinlich.

Durch das ^1H -NMR-spektroskopische Verfolgen der nach einer Kinetik 1. Ordnung verlaufenden Thermolyse von **3a** in C_6D_6 zu $[\text{RN}=\text{V}(\text{NDR})_n(\text{NHR})_2 - n(\text{C}_6\text{D}_5)]$ ($n = 2$) über die detektierbare Zwischenstufe mit $n = 1$ ^[7] ermöglichte die Ermittlung von Geschwindigkeitskonstanten für die CH_4 -Eliminierung für vier Temperaturen zwischen 60 und 90 °C (z. B. $k = 11.4 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ bei 80 °C)^[8]. Die Reaktionsgeschwindigkeit der CH_4 -Eliminierung aus **3a**, einem Komplex mit einem Metallatom der ersten Übergangsmetallreihe, ist im Vergleich zu derjenigen aus $[(\text{RNH})_3\text{ZrMe}]$ deutlich höher ($k_{\text{Zr}} = 10.6 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ bei 96.6 °C)^[4a]. Die mit einer Arrhenius-Auftragung ermittelten kinetischen Parameter sprechen für einen späten Übergangszustand für den Bruch der V-C-Bindung [$\Delta H^\ddagger = +123(8) \text{ kJ mol}^{-1}$], in dem die CH_4 -Bildung fortgeschritten ist [$\Delta S^\ddagger = +38(25) \text{ J K}^{-1}$]. Aus den Ausgangsverbindungen $[\text{RN}=\text{V}(\text{NHR})_2\text{R}']$ mit sterisch anspruchsvollerem Ligand R' scheint das Alkan leichter abspaltbar zu sein, wie die relative Reaktivität mit C_6D_6 zeigt: **3d** > **3b** > **3a**^[9]. Die Kohlenwasserstoff-Eliminierung ist offensichtlich auch leichter aus Komplexen, deren Kohlenwasserstoffligand R' über ein sp^2 -C-Atom gebunden ist^[4a] (z. B. **5**), als aus solchen, deren R' über ein sp^3 -C-Atom gebunden ist^[10]; quantitative Untersuchungen wurden allerdings nicht durchgeführt.

Die charakteristische *trans*- $^3J(\text{H},\text{H})$ -Kopplungskonstante von 17 Hz von **5a** belegt, daß selektiv die (*trans*-Alkenyl)komplexe **5**, und nicht die (*cis*-Alkenyl)- oder η^3 -Allyl-

komplexe (für Propen) bei der Reaktion von **3a** mit 1-Alkenen gebildet werden. Die eindeutig bevorzugte Bildung des sterisch weniger belasteten Produkts wird auch durch die selektive Aktivierung der sp^3 - und nicht der sp^2 -C-H-Bindung in 1,3,5-Trimethylbenzol deutlich; dies ist durch die Beobachtung von Resonanzsignalen für die VCH_2 -Einheit und die von drei Arenwasserstoffatomen belegt. Kristallines **5a** und **6** (nicht aber **5b, c** oder andere $[\text{RN}=\text{V}(\text{NHR})_2\text{R}']$ -Komplexe) weisen jeweils zwei Sätze ähnlicher ^1H - und ^{13}C -NMR-Signale auf. Die gehinderte Rotation um die Metall-Kohlenstoff-Bindung, wie schon früher in $[(\text{RO})_3\text{W}(\text{=O})(\text{HC}=\text{CHtBu})]$ beobachtet^[11], führt möglicherweise zu zwei Rotameren im Fall der sterisch belasteten Komplexe **5a** und **6**. Die Bildung eines *O*-Enolato-Vanadiumkomplexes **7** durch Aktivierung einer sp^3 -C-H-Bindung in Aceton und nicht die Bildung eines sterisch weniger belasteten α -metallierten Ketonkomplexes spiegelt die größere Affinität des elektrophilen V^{V} -Zentrums zu Sauerstoff- als zu Kohlenstoffatomen wider.

Die Aktivierung von Alkanen durch **3a** ist stark von der sterischen Umgebung der C-H-Bindungen abhängig: Methan und *n*-Hexan reagieren über die C-H-Bindungen der primären C-Atome mit **3a** zu Alkylkomplexen, wohingegen Cyclohexan nicht reagiert. Die intramolekulare Metallierung des NHR-Liganden führt in letzterem Fall zu einem stabilen fünfgliedrigen Ringsystem **8**. Daß das große Ziel, d. h. die Aktivierung von C-H-Bindungen von CH_4 , erreicht worden ist, wurde durch das intensive, breite $\text{V}-^{13}\text{C}$ -Resonanzsignal bei $\delta = 32$ ($\Delta\nu_{1/2} = 1000 \text{ Hz}$) im Produkt [^{13}C]**3a**, das durch Aufpressen von $^{13}\text{CH}_4$ (10 bar, 4 h, 80 °C) auf eine Lösung von **3a** in C_6D_{12} erhalten wurde, belegt. Die charakteristische breite Form (plateauähnlich) von VCH_n -Signalen ist durch eine Kombination von nicht aufgelöster Kopplung zwischen den ^{13}C - und ^{51}V -Kernen ($I = 7/2$) und von schneller Relaxation aufgrund des Quadrupolmoments bedingt. Aus dem Verhältnis $^{13}\text{CH}_4 : ^{12}\text{CH}_4$ von 4:1 nach der Thermolyse des Produkts in C_6D_6 in einem abgeschmolzenen NMR-Röhrchen wurde geschlossen, daß die Methylgruppe zu 80 % ein ^{13}C -Atom enthielt.

Sterisch anspruchsvolle Stickstoffliganden ermöglichten die Herstellung thermisch stabiler Vanadium(v)-Komplexe mit σ -gebundenen Kohlenwasserstoffliganden, die C-H-Bindungen durch Addition an eine $\text{M}=\text{NR}$ -Bindung beachtlich aktivieren können. Daß Komplexe eines Metalls der ersten Übergangsmetallreihe^[4 b, 12] im Gegensatz zu monomeren Imidokomplexen mit koordinierten Lewis-Basen^[8 a, 13] eine solche Reaktivität aufweisen, ist auf das sterisch und elektronisch ungesättigte, postulierte Intermediat **1** mit dreifach koordiniertem Metallatom zurückzuführen. Obwohl die C-H-Aktivierung mit den V-Komplexen **3** etwas leichter ist als mit Zr-Komplexen^[4 a], verhindert der geringe Durchmesser des V^{V} -Ions doch die Aktivierung von sterisch anspruchsvollem Cyclohexan. Versuche zur Isolierung des Intermediats **1** waren bisher erfolglos, aber Komplex **9a** kann aufgrund der labilen Bindung zum koordinierten Ethermolekül unter milden Bedingungen als „Ersatzstoff“ für **1** fungieren. Über die bemerkenswerte Reaktivität von **9a** wird an anderer Stelle berichtet^[14].

Experimentelles

Die Produkte wurden durch ^1H -, ^{13}C - und ^{51}V -NMR-Spektroskopie charakterisiert und die kristallinen Produkte **2**, **3a–d**, **5a**, **7** und **9a** zusätzlich durch Elementaranalyse (C, H, N, Si, V). Gelbes **2** und **3a** wurden in 62 % bzw. 86 % Ausbeute erhalten (Schema 1). Gelbes **4** wurde nach Schema 1 synthetisiert oder glatter durch Thermolyse von **3a** in C_6H_6 (Schema 2); der Komplex zersetzt sich beim Kristallisieren aus Pentan. Alle thermolytischen C-H-Aktivierungen verliefen quantitativ (^1H -NMR-Spektren der Rohprodukte); die hohe Löslichkeit des Komplexes in Alkanen bedingt die deutlich niedrigeren isolierten Ausbeuten.

5a: Eine Mischung aus 0.41 g (0.57 mmol) **3a** und 0.37 mL (2.87 mmol) $t\text{BuCH=CH}_2$ in 10 mL C_6H_{12} in einem 25 mL-Autoklaven wurde bei 80 °C für 16 h gerührt. Danach wurde das Lösungsmittel entfernt, worauf ein reines gelbes Produkt anfiel, das aus Hexan umkristallisiert wurde. 1-Propen (5 bar) und Styrol (5 Äquiv.) führten analog zu **5b** bzw. **5c**, die sich beim Kristallisieren zersetzten.

6, 8: Erhitzen einer Lösung von **3a** in 1,3,5-Trimethylbenzol bzw. C_6H_{12} (16 h, 80 °C), anschließendes Entfernen des Lösungsmittels und Kristallisation aus Pentan bzw. Hexan lieferten rotes **6** bzw. gelbes **8**.

7: Behandeln von **3a** mit Aceton (5 Äquiv.) analog der Synthese von **5a** gab reines, gelbes kristallines **7** (71 % Ausbeute).

9a: Reaktion von 0.69 mmol $n\text{BuLi}$ mit 0.48 g (0.66 mmol) **2** in 20 mL Hexan (30 min bei 25 °C), anschließendes Entfernen des Lösungsmittels und Extraktion des Rückstands mit Hexan ergaben reines **3b**. Die Thermolyse einer Lösung von **3b** in Et_2O (Autoklav, 80 °C, 5 h) und anschließendes Entfernen des Lösungsmittels gaben 0.39 g (Gesamtausbeute 85 %) spektroskopisch reines, rotes **9a**, das aus Pentan umkristallisiert werden konnte.

Ausgewählte ^1H -NMR-Daten (300 MHz, C_6D_{12} , 25 °C): **3a**: δ = 8.9 (br., 2 H; NH), 1.33 (s, 27 H; CMe_3), 1.21 (s, 54 H; CMe_3). **3b**: 2.17 (m, 2 H; $\alpha\text{-CH}_2$), 2.00 (m, 2 H; $\beta\text{-CH}_2$), 1.19 (m, 2 H, $\gamma\text{-CH}_2$), 0.79 (t, 3 H; $\delta\text{-CH}_3$). **4** (CD_2Cl_2): δ = 9.5 (br., 2 H; NH), 7.65 (m, 2 H; Ph), 6.98 (m, 3 H; Ph), 1.19 (s, 54 H; CMe_3), 1.18 (s, 27 H; CMe_3). **5a** [Isomer mit geringerem Mengenanteil]: δ = 7.36 [7.09] (d, 1 H; VCH=), 6.28 (br. d, 1 H; $=\text{CH}(\text{CMe}_3)$), 0.90 [0.88] (s, 9 H; $=\text{CH}(\text{CMe}_3)$). **6** [Isomer mit geringerem Mengenanteil]: δ = 6.68 [6.71] (s, 2 H; $o\text{-H}$), 6.38 [6.30] (s, 1 H; $p\text{-H}$), 3.36 [3.03] (br., 2 H; VCH_2), 2.10 [2.08] (s, 6 H; Me). **7**: δ = 4.30, 3.95 (s, 1 H; $=\text{CH}_2$), 1.81 (s, 3 H; $\text{VOC}(\text{Me})=$). **8**: δ = 8.4, 8.0 (br., 1 H; NH), 3.34 (br. d, 1 H; VCH_2), 2.00 (s, 3 H; CH_3), 1.50 (d, 1 H; VCH_2), 1.33 (s, 27 H; CMe_3), 1.28 (s, 3 H; CH_3), 1.25 (s, 9 H; CMe_3), 1.21 (s, 27 H; CMe_3), 1.19 (s, 9 H; CMe_3). **9a**: δ = 8.7 (br., 1 H; NH), 4.38 (q, 4 H; CH_2CH_3), 1.25 (s, 81 H; CMe_3).

Ausgewählte ^{13}C -NMR-Daten (75.43 MHz, C_6D_{12} , 25 °C): **3a**: δ = 31.8 (9 C; CMe_3), 31.5 (18 C; CMe_3), 25.5 (3 C; CMe_3), 24.1 (6 C; CMe_3). **4** (CD_2Cl_2): δ = 140.6 ($m\text{-Ph}$), 126.3 ($o\text{-Ph}$), 125.8 ($p\text{-Ph}$). **5a**: δ = 156.6 (d, $^1\text{J}(\text{C,H}) = 147$ Hz, $=\text{CH}(\text{CMe}_3)$). **6** [Isomer mit geringerem Mengenanteil]: δ = 150.2 [152.6] ($ipso\text{-Ph}$), 137.4 [137.0] ($m\text{-Ph}$), 127.3 [126.9] ($o\text{-Ph}$), 125.6 [124.5] ($p\text{-Ph}$), 21.5 (Me). **7**: δ = 167.6 ($\text{VOC}(\text{Me})=$), 92.3 (t, $^1\text{J}(\text{C,H}) = 158$ Hz; $=\text{CH}_2$), 30.5 ($\text{VOC}(\text{Me})=$). **8** (C_6D_6): δ = 33.8 (VCH_2). **9** (CD_2Cl_2): δ = 73.5 (CH_2CH_3), 12.8 (CH_2CH_3).

Ausgewählte ^{51}V -NMR-Daten (78.86 MHz, C_6D_{12} , 25 °C; $\Delta\nu_{1/2}$ in Hz; VOCl_3 : δ = 0): **2**: δ = -34 (370). **3a**: δ = 172 (235). **3b**: δ = 264 (290). **4** (CD_2Cl_2): δ = 81. **5a**: δ = 99 (220). **6** [Isomer mit geringerem Anteil]: δ = 294 [90] (310 [480]). **7**: δ = -229 (180). **8**: δ = 449 (1190). **9a**: δ = -65 (1700).

Eingegangen am 29. Dezember 1992 [Z 5787]

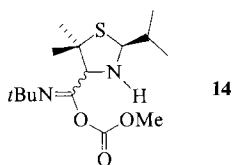
- [1] a) R. F. Jordan, *Adv. Organomet. Chem.* **1991**, 32, 325; b) X. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks, *Organometallics* **1992**, 10, 840; c) E. B. Coughlin, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 7606; d) B. J. Burger, M. E. Thompson, W. D. Cotter, J. E. Bercaw, *ibid.* **1990**, 112, 1566; e) G. Jeske, H. Lauke, H. Mauermann, P. N. Swepston, H. Schumann, T. J. Marks, *ibid.* **1985**, 107, 8091.
- [2] a) M. E. Thompson, S. M. Baxter, A. R. Bulls, B. J. Burger, M. C. Nolan, B. D. Santarsiero, W. P. Schaefer, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 203; b) P. L. Watson, G. W. Parshall, *Acc. Chem. Res.* **1985**, 18, 51.
- [3] a) F. J. Feher, R. L. Blanski, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 5886; b) D. D. Devore, J. J. Lichtenhan, F. Takusagawa, E. A. Maatta, *ibid.* **1987**, 109, 7408; c) F. Preuss, H. Becker, J. Kaub, W. S. Sheldrick, *Z. Naturforsch. B* **1988**, 43, 1195.
- [4] a) C. C. Cummins, S. M. Baxter, P. T. Wolczanski, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 8731; b) C. C. Cummins, C. P. Schaller, G. D. Van Duyne, P. T.

Wolczanski, A. W. E. Chan, R. Hoffmann, *ibid.* **1991**, 113, 2985; c) P. J. Walsch, F. J. Hollander, R. G. Bergman, *ibid.* **1988**, 110, 8729; d) P. J. Walsch, A. M. Baranger, R. G. Bergman, *ibid.* **1992**, 114, 1708; e) D. S. Glueck, J. Wu, F. J. Hollander, R. G. Bergman, *ibid.* **1991**, 113, 2041; f) T. R. Cundari, *ibid.* **1992**, 114, 10557.

- [5] J. de With, A. D. Horton, *Organometallics* **1990**, 9, 2207.
- [6] a) Y.-W. Chao, P. A. Wexler, D. E. Wigley, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 4592; b) D. P. Smith, K. D. Allen, M. D. Carducci, D. E. Wigley, *ibid.* **1992**, 31, 1319; c) J. T. Anhaus, T. P. Kee, M. H. Schofield, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 1642.
- [7] Das Abreagieren von **3a** wurde ^1H -NMR-spektroskopisch durch Auswerten der Summe aller Integrale der CMe_3 -Gruppen von **3a** (in Amido- und Amidogruppen) verfolgt. Die Bildung von $[\text{RN}=\text{V}(\text{NDR})_n(\text{NHR})_{2-n}]$ ($n = 1, 2$) (C_6D_5) in C_6D_{12} -Lösung ist nullter Ordnung bezüglich der Konzentration von C_6D_6 , wenn mehr als 5 Äquivalente C_6D_6 vorliegen.
- [8] Folgende Geschwindigkeitskonstanten für die CH_2 -Eliminierung aus $[\text{RN}=\text{V}(\text{NHR})_2\text{CH}_3]$ in C_6D_6 wurden ermittelt: $k \times 10^5 = 1.15$ (60 °C); 5.26 (70 °C); 11.4 (80 °C); 59.4 (90 °C) s^{-1} .
- [9] Für die Geschwindigkeitskonstanten bei 25 °C für die Eliminierung von $\text{R}'\text{-H}$ aus $[\text{RN}=\text{V}(\text{NHR})_2\text{R}']$ in C_6D_6 unter Bildung von $[\text{RN}=\text{V}(\text{NDR})_n(\text{NHR})_{2-n}]$ ($n = 1, 2$) (C_6D_5) wurden Näherungswerte erhalten: $k \times 10^7 = 2.5$ (**3a**), 5.0 (**3b**), 9.0 (**3d**) s^{-1} .
- [10] Beispielsweise eliminiert der Alkenylkomplex **5a**, gelöst in C_6D_{12} , bei 25 °C $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}(t\text{Bu})$ unter gleichzeitiger Bildung von $[\text{RN}=\text{V}(\text{NHR})_3]$ (40 % Umsatz nach 4 d). Eine ähnliche Kohlenwasserstoff-Eliminierung aus **4, 5b, c** könnte deren Zersetzung beim Kristallisieren aus Alkanlösungen bedingen.
- [11] J. H. Freudenberger, R. R. Schrock, *Organometallics* **1986**, 5, 398.
- [12] Nach Abschluß dieser Arbeit berichtete Wolczanski über die Erzeugung von $[\text{RN}=\text{Ti}(\text{OR})_2]$, das eine ganze Reihe von Additionsreaktionen ähnlich den hier diskutierten eingeht: P. T. Wolczanski, *204th ACS National Meeting*, Washington, D.C., USA, **1992**.
- [13] a) J. E. Hill, R. D. Profilet, P. E. Fanwick, I. P. Rothwell, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 713; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 664; b) R. D. Profilet, C. H. Zambrano, P. E. Fanwick, J. J. Nash, I. P. Rothwell, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 4362; c) D. J. Arney, M. A. Bruck, S. R. Huber, D. E. Wigley, *ibid.* **1992**, 31, 3755; d) Y. Bai, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, M. Witt, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 825.
- [14] J. de With, A. D. Horton, A. G. Orpen, *Organometallics*, im Druck.

Berichtigung

In der Zuschrift „Die Siebenkomponentenreaktion“ von A. Dömling und I. Ugi (*Angew. Chem.* **1993**, 105, 634–635) enthält die Formel **14** einen Fehler. Die richtige Formel ist:



14