

Experimentelles

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 Kühlzelle 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 auf kondensiert wurde und man die Probe dann auf etwa –100 °C kommen ließ. Dabei reagierte 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 CF₃CFCF₃ (0.5 mmol), CF₃CFCI (0.5 mmol) und CF₂CFH (0.5 mmol) wurden in einem 50 mL-Glasreaktor durchgeführt, wobei 1 und das Alken bei 22 °C in dem 50 mL-Reaktor mischte, die Mischung auf –196 °C abkühlte und 1 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 auf kondensierte. 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. McDowell, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7207.
- [3] a) R. A. Mitsu, *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. Lipovitch, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 51.
- [6] M. Rahman, M. L. McKee, P. B. Shevlin, R. Sztyrbicka, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4002.
- [7] R. L. Caudle, 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. Pitoichelli, J. K. Ruff, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 2841.
- [11] W. Navarrini, S. Fontana (Ausimont, SpA), EP-B 499157, **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 Alken-polymerisationen^[11] und aktivieren C-H-Bindungen^[11 a, 2]; entsprechende Reaktionen mit V-Komplexen scheiterten bislang an der Instabilität von V^V-Komplexen mit σ-gebundenen Kohlenwasserstoffliganden^[3]. Kürzlich erschienene Be-

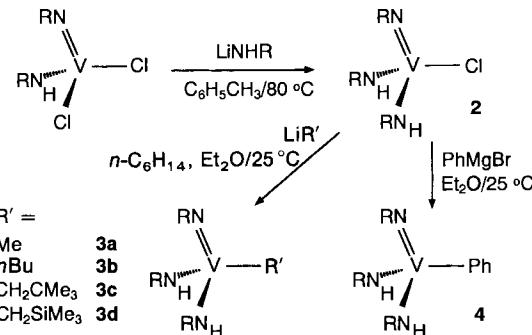
[*] Dr. A. D. Horton, J. de With
Koninklijke/Shell-Laboratorium, Amsterdam (Shell Research B.V.)
P.O. Box 3003, NL-1003 AA Amsterdam (Niederlande)
Telefax: Int. + 20/630-8025

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=)₂V–NHR] (R = tBu₃Si) 1

[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-Acceptororbitale 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.

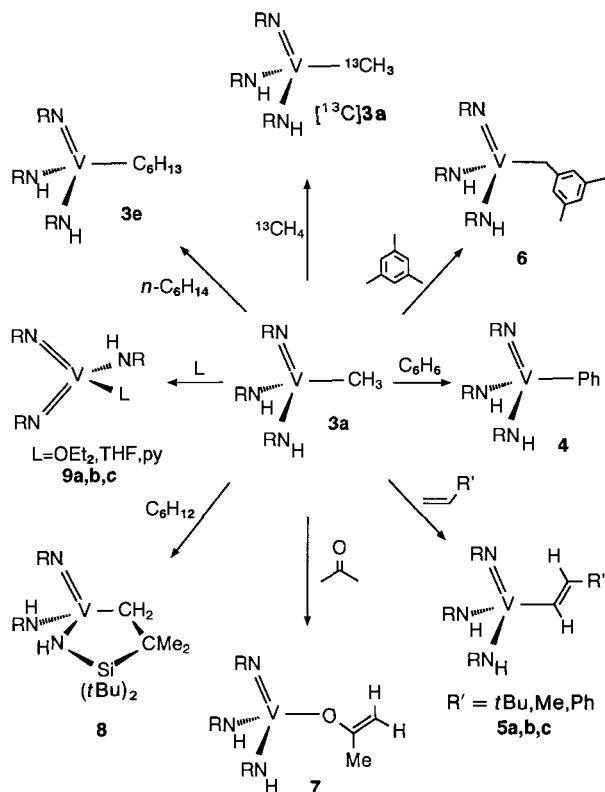
Durch drei sterisch anspruchsvolle Stickstoffliganden stabilisierte kristalline Komplexe mit σ-gebundenen Kohlenwasserstoffliganden wurden in guten Ausbeuten in zwei Schritten aus den leicht zugänglichen Verbindungen [RN=V(NHR)Cl₂]^[5] erhalten (Schema 1). Daß die mono-



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).



Schema 2. Methaneeliminierung aus **3a** (16 h, 80 °C; R = *t*Bu₃Si; [¹³C]3a wurde in C₆D₁₂, 5a–c und 7 in C₆H₁₂ gebildet).

Die Bildung von R'-H (und nicht von R'-D) bei der Thermolyse der Komplexe **3** in C₆D₆ 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 V=N-Bindungen addieren könnten, ist aufgrund der Bildung der Lewis-Basen-Addukte **9a–c** bei der Thermolyse von **3** in Ether, THF bzw. Pyridin/C₆D₆ sehr wahrscheinlich.

Durch das ¹H-NMR-spektroskopische Verfolgen der nach einer Kinetik 1. Ordnung verlaufenden Thermolyse von **3a** in C₆D₆ zu [RN=V(NDR)_n(NHR)_{2-n}(C₆D₅)] (*n* = 2) über die detektierbare Zwischenstufe mit *n* = 1^[17] ermöglichte die Ermittlung von Geschwindigkeitskonstanten für die CH₄-Eliminierung für vier Temperaturen zwischen 60 und 90 °C (z. B. *k* = 11.4 × 10⁻⁵ s⁻¹ bei 80 °C)^[8]. Die Reaktionsgeschwindigkeit der CH₄-Eliminierung aus **3a**, einem Komplex mit einem Metallatom der ersten Übergangsmetallreihe, ist im Vergleich zu derjenigen aus [(RNH)₃ZrMe] deutlich höher (*k*_{Zr} = 10.6 × 10⁻⁵ s⁻¹ bei 96.6 °C)^[14a]. Die mit einer Arrhenius-Auftragung ermittelten kinetischen Parameter sprechen für einen späten Übergangszustand für den Bruch der V-C-Bindung [$\Delta H^+ = +123(8)$ kJ mol⁻¹], in dem die CH₄-Bildung fortgeschritten ist [$\Delta S^+ = +38(25)$ J K⁻¹]. Aus den Ausgangsverbindungen [RN=V(NHR)₂R'] mit sterisch anspruchsvollerem Ligand R' scheint das Alkan leichter abspaltbar zu sein, wie die relative Reaktivität mit C₆D₆ zeigt: **3d** > **3b** > **3a**^[9]. Die Kohlenwasserstoff-Eliminierung ist offensichtlich auch leichter aus Komplexen, deren Kohlenwasserstoffligand R' über ein sp²-C-Atom gebunden ist^[14a] (z. B. **5**), als aus solchen, deren R' über ein sp³-C-Atom gebunden ist^[10]; quantitative Untersuchungen wurden allerdings nicht durchgeführt.

Die charakteristische *trans*-³J(H,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 sp³- und nicht der sp²-C-H-Bindung in 1,3,5-Trimethylbenzol deutlich; dies ist durch die Beobachtung von Resonanzsignalen für die VCH₂-Einheit und die von drei Arenwasserstoffatomen belegt. Kristallines **5a** und **6** (nicht aber **5b**, **c** oder andere [RN=V(NHR)₂R']-Komplexe) weisen jeweils zwei Sätze ähnlicher ¹H- und ¹³C-NMR-Signale auf. Die gehinderte Rotation um die Metall-Kohlenstoff-Bindung, wie schon früher in [(RO)₃W(=O)-(HC=CH/Bu)] 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 sp³-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 CH₄, erreicht worden ist, wurde durch das intensive, breite V-¹³C-Resonanzsignal bei δ = 32 ($\Delta v_{1/2}$ = 1000 Hz) im Produkt [¹³C]3a, das durch Aufpressen von ¹³CH₄ (10 bar, 4 h, 80 °C) auf eine Lösung von **3a** in C₆D₁₂ erhalten wurde, belegt. Die charakteristische breite Form (plateauähnlich) von VCH_n-Signalen ist durch eine Kombination von nicht aufgelöster Kopplung zwischen den ¹³C- und ⁵¹V-Kernen (*I* = 7/2) und von schneller Relaxation aufgrund des Quadrupolmoments bedingt. Aus dem Verhältnis ¹³CH₄:¹²CH₄ von 4:1 nach der Thermolyse des Produkts in C₆D₆ in einem abgeschmolzenen NMR-Röhrchen wurde geschlossen, daß die Methylgruppe zu 80 % ein ¹³C-Atom enthielt.

Sterisch anspruchsvolle Stickstoffliganden ermöglichen die Herstellung thermisch stabiler Vanadium(v)-Komplexe mit σ -gebundenen Kohlenwasserstoffliganden, die C-H-Bindungen durch Addition an eine M=NR-Bindung beachtlich aktivieren können. Daß Komplexe eines Metalls der ersten Übergangsmetallreihe^[14b, 12] im Gegensatz zu monomeren Imidokomplexen mit koordinierten Lewis-Basen^[18a, 13] eine solche Reaktivität aufweisen, ist auf das sterisch und elektrisch 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^[14a], 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-, ¹³C- und ⁵¹V-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 C₆H₆ (Schema 2); der Komplex zerstellt 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*BuCH=CH₂ in 10 mL C₆H₁₂ 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 zersetzen.

6, 8: Erhitzen einer Lösung von **3a** in 1,3,5-Trimethylbenzol bzw. C₆H₁₂ (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*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 Et₂O (Autoklav, 80 °C, 5 h) und anschließendes Entfernen des Lösungsmittels gab 0.39 g (Gesamtausbeute 85%) spektroskopisch reines, rotes **9a**, das aus Pentan umkristallisiert werden konnte.

Ausgewählte ¹H-NMR-Daten (300 MHz, C₆D₁₂, 25 °C): **3a**: δ = 8.9 (br., 2H; NH), 1.33 (s, 27H; CMe₃), 1.21 (s, 54H; CMe₃). **3b**: 2.17 (m, 2H; α-CH₂), 2.00 (m, 2H; β-CH₂), 1.19 (m, 2H, γ-CH₂), 0.79 (t, 3H; δ-CH₃). **4** (CD₂Cl₂): δ = 9.5 (br., 2H; NH), 7.65 (m, 2H; Ph), 6.98 (m, 3H; Ph), 1.19 (s, 54H; CMe₃), 1.18 (s, 27H; CMe₃). **5a** [Isomer mit geringerem Mengenanteil]: δ = 7.36 [7.09] (d, 1H; VCH=), 6.28 (br. d, 1H; =CH(CMe₃)), 0.90 [0.88] (s, 9H; =CH(CMe₃)). **6** [Isomer mit geringerem Mengenanteil]: δ = 6.68 [6.71] (s, 2H; o-H), 6.38 [6.30] (s, 1H; p-H), 3.36 [3.03] (br., 2H; VCH₂), 2.10 [2.08] (s, 6H; Me). **7**: δ = 4.30, 3.95 (s, 1H; =CH₂), 1.81 (s, 3H; VOC(Me)=). **8**: δ = 8.4, 8.0 (br., 1H; NH), 3.34 (br. d, 1H; VCH₂), 2.00 (s, 3H; CH₃), 1.50 (d, 1H; VCH₂), 1.33 (s, 27H; CMe₃), 1.28 (s, 3H; CH₃), 1.25 (s, 9H; CMe₃), 1.21 (s, 27H; CMe₃), 1.19 (s, 9H; CMe₃). **9a**: δ = 8.7 (br., 1H; NH), 4.38 (d, 4H; CH₂CH₃), 1.25 (s, 81H; CMe₃).

Ausgewählte ¹³C-NMR-Daten (75.43 MHz, C₆D₁₂, 25 °C): **3a**: δ = 31.8 (9C; CMe₃), 31.5 (18C; CMe₃), 25.5 (3C; CMe₃), 24.1 (6C; CMe₃). **4** (CD₂Cl₂): δ = 140.6 (m-Ph), 126.3 (o-Ph), 125.8 (p-Ph). **5a**: δ = 156.6 (d, ¹J(C,H) = 147 Hz, =CH(CMe₃)). **6** [Isomer mit geringerem Mengenanteil]: δ = 150.2 [152.6] (ipso-Ph), 137.4 [137.0] (m-Ph), 127.3 [126.9] (o-Ph), 125.6 [124.5] (p-Ph), 21.5 (Me). **7**: δ = 167.6 (VOC(Me)=), 92.3 (t, ¹J(C,H) = 158 Hz; =CH₂), 30.5 (VOC(Me)=). **8** (C₆D₆): δ = 33.8 (VCH₂). **9** (CD₂Cl₂): δ = 73.5 (CH₂CH₃), 12.8 (CH₂CH₃).

Ausgewählte ⁵¹V-NMR-Daten (78.86 MHz, C₆D₁₂, 25 °C; Δν_{1/2} in Hz; VOCl₃: δ = 0): **2**: δ = -34 (370). **3a**: δ = 172 (235). **3b**: δ = 264 (290). **4** (CD₂Cl₂): 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. Slepston, 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 CMe₃-Gruppen von **3a** (in Amido- und Amidogruppen) verfolgt. Die Bildung von [RN=V(NDR)_n(NHR)_{2-n}] (*n* = 1, 2) (C₆D₅) in C₆D₁₂-Lösung ist nullter Ordnung bezüglich der Konzentration von C₆D₆, wenn mehr als 5 Äquivalente C₆D₆ vorliegen.
- [8] Folgende Geschwindigkeitskonstanten für die CH₄-Eliminierung aus [RN=V(NHR)_nCH₃] in C₆D₆ wurden ermittelt: *k* × 10⁵ = 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 R'-H aus [RN=V(NHR)_nR'] in C₆D₆ unter Bildung von [RN=V(NDR)_n(NHR)_{2-n}] (*n* = 1, 2) (C₆D₅) wurden Näherungswerte erhalten: *k* × 10⁷ = 2.5 (**3a**), 5.0 (**3b**), 9.0 (**3d**) s⁻¹.
- [10] Beispielsweise eliminiert der Alkenylkomplex **5a**, gelöst in C₆D₁₂, bei 25 °C H₂C=CH(*t*Bu) unter gleichzeitiger Bildung von [RN=V(NHR)_n] (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 [RN=Ti(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. Profillet, P. E. Fanwick, I. P. Rothwell, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 713; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 664; b) R. D. Profillet, 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:

