

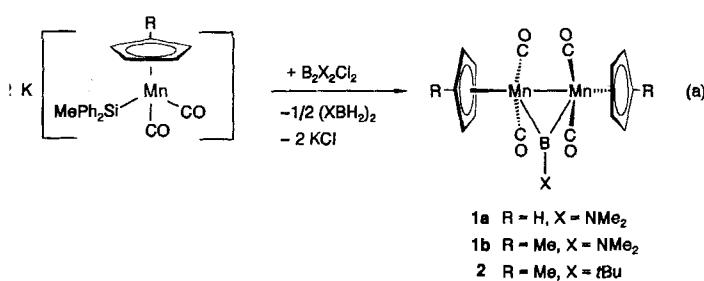
- [13] a) M. Kowalski, J. Potz, L. Basiripour, T. Dorfman, W. C. Goh, E. Terwilliger, A. Dayton, G. Rosen, W. Haseltine, J. Sodroski, *Science* **1987**, *237*, 1351; b) C. B. Pert, J. M. Hill, M. R. Ruff, R. M. Berman, W. G. Robey, L. O. Arthur, F. W. Ruscetti, W. L. Farrar, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1986**, *83*, 9254.
- [14] D. Sarantakis, J. Teichman, E. L. Lien, R. L. Fenichel, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **1976**, *73*, 336.
- [15] W. König, R. Geiger, *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 788.
- [16] Abspaltungsausbeute = $100[1 - (b_{\text{pp}}/b_{\beta-\text{Ala}})_n/(b_{\text{pp}}/b_{\beta-\text{Ala}})_v]$; b = Beladung, n = nach Abspaltung, v = vor Abspaltung.
- [17] Diese Ausbeute bezieht sich auf die ursprüngliche Belegung des Polymers mit β -Alanin. Der Bezug auf die Startaminosäurebelegung ist hier nicht sinnvoll, da sich aus der Aminosäureanalyse von Hydroxylaminosäuren im allgemeinen zu niedrige Werte und damit zu hohe Ausbeuten errechnen.
- [18] J. Hilkens, M. J. L. Ligtenberg, H. L. Vos, S. L. Litvinov, *TIBS* **1992**, *17*, 359.
- [19] U. Karsten, G. Papsdorf, A. Pauly, B. Vojtesek, R. Möll, E. B. Lane, H. Clausen, P. Stosiek, M. Kasper, *Differentiation (Berlin)* **1993**, *54*, 55.
- [20] R. Knorr, A. Trzciałk, W. Bannwarth, D. Gillessen, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 1927.
- [21] Die Gesamtausbeute bezieht sich hier auf die ursprüngliche Startaminosäurebelegung. Es ist natürlich unmöglich, daß die Gesamtausbeute höher als die Abspaltungsausbeute ist. Diese Abweichung liegt allerdings innerhalb der Meßfehler der Aminosäureanalyse, die Grundlage aller Ausbeuteberechnungen an der festen Phase ist.
- [22] E. Atherton, R. C. Sheppard, J. D. Wade, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 1060.
- [23] R_t (Spherisorb ODSII C18/5 μ , 250 \times 4 mm, 1 mL min $^{-1}$) = 17.2 min (A: 0.1% TFA/MeCN, B: 0.1% TFA/H₂O; 0 bis 2 min: 1% A in B, 2 bis 24 min: 1% A in B bis 30% A in B), $[\alpha]_D^{25} = -112.5^\circ$ ($c = 1$, H₂O); ¹H-NMR (400 MHz, D₂O): $\delta = 4.82$ (H-1'), 4.75 (D⁹), 4.48 (T²), 4.33 (T³); 2.75 (D⁸); ¹³C-NMR (100.6 MHz, D₂O): $\delta = 98.6$ (C-1'), 75.2 (T³), 50.8 (D²), 29.4 (D⁸); MS(FAB): $m/z = 1126.8$ ($M + H^+$).

Synthese und Struktur der ersten Borylenübergangsmetallkomplexe

Holger Braunschweig* und Trixie Wagner

Professor Peter Paetzold zum 60. Geburtstag gewidmet

Übergangsmetallverbindungen mit endständigen^[1] oder verbrückenden^[2–4] Carben-, Nitren- oder Oxoliganden sind bekannt, die entsprechenden Borylenkomplexe wurden jedoch noch nicht beschrieben. Mit $[\mu\text{-BX}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}\}\text{Mn}(\text{CO})_2]_2$ **1**, **2** konnten wir die ersten zweikernigen Komplexe mit einem verbrückenden Borylenliganden gemäß Gleichung (a) synthetisieren und im Falle von **1a** strukturell charakterisieren.



Alle drei Verbindungen fallen in Form roter Kristalle an und zeichnen sich durch ihre hohe Stabilität aus. So sind sie im festen Zustand auch über längere Zeit an Luft handhabbar und schmelzen unzersetzt zwischen 100 °C und 110 °C. Die Konstitu-

[*] Dr. H. Braunschweig, T. Wagner
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule
D-52056 Aachen
Telefax: Int. + 241/8888-288

tion in Lösung ergibt sich aus den NMR-Spektren. Trotz der BN- π -Bindungsanteile, die man für die Produkte **1a** und **1b** erwartet, deuten die ¹¹B-NMR-Signale bei $\delta = 103$ auf eine geringe Abschirmung hin. Im Fall der Verbindung **2**, für die der tBu-Rest eine π -Absättigung des Boratoms nicht zuläßt, findet man ein extrem tieffeldverschobenes ¹¹B-NMR-Signal bei $\delta = 170$. Die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren belegen, daß die beiden C₅H₄R-Reste und die Stickstoff-gebundenen Me-Gruppen bei **1a**, **b** äquivalent sind; zusammen mit der Nichtäquivalenz der vier Ringprotonen von C₅H₄Me (**1b**, **2**) sprechen diese Befunde für das Vorliegen von C₂-symmetrischen Molekülen, deren C₂-Achse durch die B-X-Bindung hindurchgeht.

Die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse^[5] von **1a** zeigen, daß das Molekül auch im kristallinen Zustand auf allgemeiner Lage näherungsweise C₂-symmetrisch ist (Abb. 1). Die beiden

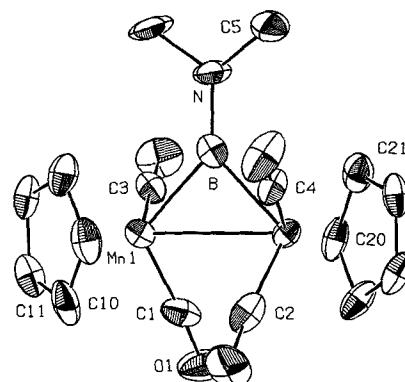


Abb. 1. Struktur von **1a** im Kristall. Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]: B-Mn1 2.03(1), B-Mn2 2.03(1), Mn1-Mn2 2.790(2), B-N 1.39(1), Mn1-Lp1 1.783(1), Mn2-Lp2 1.782(1); Mn1-B-Mn2 86.8(4), Mn1-Mn2-B 46.6(3), Mn2-Mn1-B 46.6(3); Lp1 ist der Lotpunkt von Mn1 auf die durch die Atome C10 bis C14 festgelegte Ausgleichsebene.

Manganatome und das Boratom bilden ein gleichschenkliges Dreieck, in dem die Abstände zwischen dem Boratom und den beiden Manganatomen je 203(1) pm und der Abstand zwischen den Manganatomen 279.0(2) pm beträgt. Das Bor-gebundene Stickstoffatom ist trigonal-planar koordiniert und die C₂N-Bindungsebene (durch das Stickstoffatom) ist gegenüber der Mn₂B-Ebene nur wenig (8°(3)) gedreht. Die Länge der Bor-Stickstoff-Bindung beträgt 139(1) pm und liegt im erwarteten Bereich für eine Bor-Stickstoff-Doppelbindung. Die Molekülstruktur entspricht im wesentlichen denen der bekannten Methylen- oder Vinyliden-verbrückten Komplexe $[\mu\text{-CH}_2\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me}\}\text{Mn}(\text{CO})_2]_2$ ^[6] bzw. $[\mu\text{-CCH}_2\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\}\text{Mn}(\text{CO})_2]_2$ ^[7], die als Dimettallacyclopropan-Derivate aufgefaßt werden können. Die gute Übereinstimmung der Strukturdaten und der Frequenzen der CO-Valenzschwingungen legt es nahe, die Verbindungen **1** und **2** entsprechend als Dimettallaborirane zu beschreiben.

Der Bildung der Verbindungen **1a**, **b** und **2** liegt offensichtlich eine komplexe Reaktion zugrunde. Um mögliche Anhaltspunkte über deren Verlauf zu gewinnen, haben wir die Umsetzungen ¹H-, ¹¹B- und ²⁹Si-NMR-spektroskopisch verfolgt. Neben den Borylenkomplexen entstehen als einzige weitere borhaltige Verbindungen die entsprechenden Diboran(6)-Derivate (XBH₂)₂ (X = NMe₂, tBu) in stöchiometrischen Mengen. Die Borane lassen sich durch Kondensation unter verminderter Druck aus dem Reaktionsgemisch isolieren und anhand ihrer ¹H- und ¹¹B-NMR-Spektren zweifelsfrei charakterisieren. Die analoge Umsetzung in [D₆]Benzol liefert dieselben Produkte, so daß das Lösungsmittel als Quelle für die borgebundenen Wasserstoff-

atome der Diborane(6) ausscheidet. Die Spaltung der Bor-Bor-Bindung der eingesetzten Diborane(4) trägt entscheidend zur Bildung der Borylenkomplexe bei, wie die erfolglosen Umsetzungen von $K[(\eta^5-C_5H_4R)Mn(SiMePh_2)(CO)_2]$ mit den Boranen $XBCl_2$ [$X = NMe_2, tBu$] zeigen. Neben den oben genannten Diboran(6)-Derivaten entsteht lediglich eine geringe Menge an $[(\eta^5-C_5H_4R)Mn(CO)_3]$ als einziges charakterisierbares Nebenprodukt. Die 1H - und ^{29}Si -NMR-Spektren der Reaktionslösung sowie die der löslichen Bestandteile des Reaktionsrückstands im THF belegen, daß während der Reaktion keine lösliche Silicium-haltige Verbindung entstanden ist. Auch die gaschromatographischen und massenspektrometrischen Untersuchungen aller Reaktionsbestandteile lassen keine weiteren Produkte erkennen. Die Ph_2MeSi -Gruppe verbleibt also im unlöslichen Rückstand, in dem Silicium nach entsprechendem Aufschluß qualitativ nachgewiesen werden konnte. Eine Chlorsilan-Eliminierung, wie sie von der Umsetzung von $K[(\eta^5-C_5H_4Me)Mn(SiMePh_2)(CO)_2]$ mit zahlreichen Elementchloriden bekannt ist^[8], findet nicht statt; allerdings ist die Ph_2MeSi -Gruppe entscheidend für den Ablauf der Reaktion, wie die erfolglosen Umsetzungen der Diborane(4) mit $K[(\eta^5-C_5H_4Me)Mn(H)(CO)_2]$ zeigen.

Experimentelles

1a: Zu einer Suspension von 1.34 g $K[(\eta^5-C_5H_5)Mn(SiMePh_2)(CO)_2]$ [9] (3.3 mmol) in 15 mL Benzol gibt man bei Raumtemperatur 0.18 g $B_2(NMe_2)_2Cl_2$ [10] (1.2 mmol). Nach 24 h Röhren werden alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum ($25^\circ C / 0.001$ Torr) abgezogen und der Rückstand mit 20 mL Hexan versetzt. Nach dem Filtrieren erhält man bei $-40^\circ C$ 0.62 g (46%) $[\mu-(Dimethylamino)borylbis\{dicarbonyl(\eta^5-cyclopentadienyl)mangan\}(Mn-Mn)]$ **1a** in Form roter Kristalle. – NMR-Spektren in $[D_6]Benzol$ bei $25^\circ C$; 1H -NMR (500 MHz, TMS): $\delta = 2.85$ (s, 6 H, NMe_2), 4.20 (s, 10 H, $2C_5H_5$); ^{11}B -NMR (160 MHz, $Et_2O \cdot BF_3$): $\delta = 103.0$; ^{13}C -NMR (126 MHz, TMS): $\delta = 44.24$ (NMe_2), 84.85 (C_5H_5); IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1960$ (m), 1917 (s), 1883 (s) cm^{-1} ($C=O$); korrekte Elementaranalyse.

1b: Wie bei **1a** beschrieben, werden 2.00 g $K[(\eta^5-C_5H_4Me)Mn(SiMePh_2)(CO)_2]$ (4.8 mmol) in 20 mL Benzol mit 0.36 g $B_2(NMe_2)_2Cl_2$ (2.4 mmol) umgesetzt und man erhält 0.41 g (40%) rotes, kristallines **1b**. – NMR-Spektren (Bedingungen wie bei **1a**); 1H -NMR: $\delta = 1.86$ (s, 6 H, $2MeC_5H_4$), 2.93 (s, 6 H, NMe_2), 3.99, 4.05, 4.10, 4.22 (4 s br., 8 H, $2MeC_5H_4$); ^{11}B -NMR: $\delta = 102.8$; ^{13}C -NMR: $\delta = 13.48$ (MeC_5H_4), 44.53 (NMe_2), 82.10, 84.18, 85.83, 87.56 (MeC_5H_4), 101.05 (MeC_5H_4); IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1956$ (m), 1916 (s), 1883 (s) cm^{-1} ($C=O$); korrekte Elementaranalyse.

2: Wie bei **1a** beschrieben, werden 2.44 g $K[(\eta^5-C_5H_4Me)Mn(SiMePh_2)(CO)_2]$ (5.8 mmol) in 20 mL Benzol mit 0.60 g $B_2Bu_2Cl_2$ [11] (2.9 mmol) umgesetzt und man erhält 0.42 g (32%) rotes kristallines **2**. – NMR-Spektren (Bedingungen wie bei **1a**); 1H -NMR: $\delta = 1.38$ (s, 9 H, tBu), 1.85 (s, 6 H, $2MeC_5H_4$), 4.03, 4.10, 4.25, 4.30 (4 s br., 8 H, $2MeC_5H_4$); ^{11}B -NMR: $\delta = 170.0$; ^{13}C -NMR: $\delta = 13.31$ (MeC_5H_4), 31.97 (tBu), 81.44, 83.01, 84.86, 89.98 (MeC_5H_4), 103.37 (MeC_5H_4); IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1951$ (m), 1922 (s), 1878 (s) cm^{-1} ($C=O$); korrekte Elementaranalyse.

Eingegangen am 9. November 1994 [Z 7460]

Stichworte: Borverbindungen · Komplexe mit Borliganden · Manganverbindungen

[1] W. A. Nugent, J. M. Mayer, *Metal-Ligand Multiple Bonds*, Wiley, New York, 1988.

[2] W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *250*, 319–343.

- [3] M. H. Chisholm in *Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol. 2 (Hrsg.: G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty), Pergamon, Oxford, 1983, S. 161.
- [4] M. T. Pope, *Heteropoly and Isopoly Oxometallates*, Springer, New York, 1983.
- [5] Kristalldaten: Kristallabmessungen $0.10 \times 0.35 \times 0.60$ mm 3 ; $a = 7.938(2)$, $b = 15.035(4)$, $c = 28.854(5)$ Å; $V = 3444(2)$ Å 3 ; $Z = 8$; $\rho_{\text{ber.}} = 1.570$ g cm $^{-3}$; $\mu = 14.262$ cm $^{-1}$; Raumgruppe orthorhombisch, $Pbca$ (Nr. 61); Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, $Mo_K\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.7107$ Å); Meßtemperatur $-15^\circ C$; 3549 gemessene Reflexe $3 \leq \theta \leq 28^\circ$ (ω -Scan), davon 1190 mit $I > 3\sigma(I)$, 1576 unabhängige Reflexe mit $I > 1\sigma(I)$ für 217 Parameter; Strukturlösung und -verfeinerung mit SDP [12]; alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, alle Wasserstoffatome wurden bei der Verfeinerung mitgeführten. Absorptionskorrektur empirisch mit PSI-Scans (max. Transmission 99.80 %, min. 75.45 %) [13], keine Extinktionskorrektur, $R = 0.081$, $R_w = 0.069$, $GOF = 1.529$; Restelektronendichte 0.947 e $^-$ Å $^{-3}$, 1.02 Å von Mn1 entfernt. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-401 509 angefordert werden.
- [6] M. Creswick, I. Bernal, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *172*, C39–42.
- [7] K. Folting, J. C. Huffman, L. N. Lewis, K. G. Caulton, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 3483–3486.
- [8] U. Schubert, U. Kirchgässner, J. Grönen, H. Piana, *Polyhedron* **1989**, *8*, 1589–1593.
- [9] E. Colomer, R. P. Corriu, C. Marzin, A. Vioux, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 368–373.
- [10] H. Nöth, H. Schick, W. Meister, *J. Organomet. Chem.* **1964**, *1*, 401–410.
- [11] W. Biffar, H. Nöth, H. Pommerening, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 63–64; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 56–57.
- [12] B. A. Frenz, The ENRAF-NONIUS CAD4-SDP – A Real-Time System for Concurrent X-Ray Data Collection and Crystal Structure Determination (*Computing in Crystallography* (Hrsg.: H. Schenk, R. Olthof-Hazekamp, H. van Koningsveld, G. C. Bassi), Delft University), SDP-PLUS, Version 1.1, 1984 und VAXSDP, Version 2.2, 1985.
- [13] A. C. T. North, D. C. Phillips, F. S. Mathews, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1968**, *24*, 351–359.

Berichtigungen

Die Überschrift der Zuschrift von G. Pampaloni et al., *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1254, ist verkürzt im Druck erschienen; sie sollte wie folgt lauten: $[Zr_3Cp_2(O_2CNiPr_2)_6(\mu_3-O)(\mu_2-CCO)]$, der erste strukturell charakterisierte Ketenyldien-Komplex, der durch metallunterstützte Desoxygenierung von koordiniertem CO entsteht; ein Modell für die reduktive CO-Spaltung an Metallocerflächen.

In dem Übersichtsartikel „Metallorganische Verbindungen für die nichtlineare Optik – ein Hoffnungsstreif am Horizont“ von N. J. Long (*Angew. Chem.* **1995**, *107*, 37–56) sollten die β -Werte von zwei Verbindungen durch aktuellere Daten ersetzt werden. Zwischen dem Einreichen des Beitrages und seiner Veröffentlichung erschien eine Arbeit in *SPIE*, Band 2143, S. 14–19, in der die Werte in der unter Lit. [55] in obigem Übersichtsartikel zitierten Veröffentlichung derselben Autoren korrigiert wurden. Die β -Werte der Komplex-Ionen $[(CN)_5Ru(\mu-CN)Ru(NH_3)_5]^-$ und $[(C_5H_5)Ru(PPh_3)(\mu-CN)Ru(NH_3)_5]^{3+}$ waren ursprünglich um den Faktor 6 zu groß angegeben worden.