

(dd, $J = 1.1, 2.2$ Hz, 1 H, C₂H_{aq}), 7.35 (d, $J = 8.4$ Hz, 2 H), 7.75 (d, $J = 8.4$ Hz, 2 H); passende C,H,N,S-Analyse.

Eingegangen am 18. Juni,

ergänzte Fassung am 24. August 1998 [Z12008]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 121–124

Stichwörter: Allene · Cyclisierungen · Oxazolidinone · 1,3-Sulfonyl-Verschiebung · Tetrahydropyridine

- [1] W. T. Brady in *The Chemistry of Ketenes, Allenes and Related Compounds, Part 1* (Hrsg.: S. Patai), Wiley, Chichester, **1980**, S. 302–303; M. E. Jung in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 4 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming, M. F. Semmelhack), Pergamon, Oxford, **1991**, S. 53–58; B. B. Snider, E. Ron, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 3643–3652; K. Hayakawa, M. Takewaki, I. Fujimoto, K. Kanematsu, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 5100–5105; K. Banert, C. Toth, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1776–1778; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1627–1629; G. Zhu, Z. Chen, Q. Jiang, D. Xiao, P. Chao, X. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3836–3837; J.-T. Chen, R.-H. Hsu, A.-J. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 3243–3244.
- [2] S. Araki, H. Usui, M. Kato, Y. Butsugan, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4699–4700; H. Urabe, T. Takeda, D. Hideura, F. Sato, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11295–11305.
- [3] Über elektrophile Additionen am zentralen Kohlenstoffatom von Allenen, auf die nucleophile Additionen am terminalen Kohlenstoffatom folgen, berichten: W. Smadja, *Chem. Rev.* **1983**, *83*, 263–320; D. J. Pasto, *Tetrahedron* **1984**, *40*, 2805–2827; B. M. Trost, V. J. Gerusz, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5156–5157; K. Okuro, H. Alper, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 1566–1567; A. S. K. Hashmi, T. L. Ruppert, T. Kröfel, J. W. Bats, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7295–7304; M. Al-Masum, Y. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 3809–3810.
- [4] M. Kimura, Y. Wakamiya, Y. Horino, Y. Tamaru, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 3963–3966; M. Kimura, Y. Horino, Y. Wakamiya, T. Okajima, Y. Tamaru, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10869–10870.
- [5] K. Kanematsu, I. Kinoyama, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 735–736; A. Padwa, M. Meske, S. S. Murphree, S. H. Watterson, Z. Ni, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7071–7080; R. L. Elliott, N. H. Nicholson, F. E. Peaker, A. K. Takle, C. M. Richardson, J. W. Tyler, J. White, M. J. Pearson, D. S. Eggleston, R. C. Haltiwanger, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 4998–5016.
- [6] R. W. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1147–1157; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1124–1134.
- [7] Ähnliche Kopplungsmuster und NOEs lieferten *cis*-**3f** und *cis*-**3i**. Für das Kopplungsmuster eines *trans*-**3**-Derivats siehe *Experimentelles*.
- [8] Ein Radikalmechanismus mit homolytischer Spaltung der N-S-Bindung kann ausgeschlossen werden, weil das Methansulfonamid **1c** (Umsetzung 10 in Tabelle 1) ein ähnliches Reaktionsverhalten zeigt wie die Toluolsulfonamide **1a**, **b**: B. Quiclet-Sire, S. Z. Zard, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1209–1210; S. Kim, J.-Y. Yoon, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5982–5983, zit. Lit.
- [9] Ein ähnlicher viergliedriger cyclischer Übergangszustand ist für die 1,3-Verschiebung von Chlor in Chlorgarbonylketenen vorgeschlagen worden: J. Finnerty, J. Andraos, Y. Yamamoto, M. W. Wong, C. Wentrup, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1701–1704.; siehe auch: H. Bibas, M. W. Wong, C. Wentrup, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 237–248, zit. Lit.
- [10] Soweit uns bekannt, ist dies das erste Beispiel für das Verdrängen eines Sulfonamid-Stickstoffatoms durch ein nucleophiles Kohlenstoffatom. Zur Verdrängung durch nucleophile Sauerstoffatome siehe: D. L. Comins, A. Dehghani, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 6299–6302; Z. Xu, X. Lu, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 3461–3464. Die N-SO₂-Bindung in Sulfonamiden ist so stark, daß sie nur unter verhältnismäßig drastischen Bedingungen gespalten werden kann: D. J. Ramon, G. Guillena, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* **1996**, *79*, 875–894. Für andere Spaltungen von N-SO₂-Bindungen siehe: S. M. Weinreb, D. M. Demko, T. A. Lessen, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 2099–2102; T. Fukuyama, C.-K. Jow, M. Cheung, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 6373–6374; C. Huart, L. Ghosez, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 627–629; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 634–636.
- [11] Mit Thiophen reagierte **1a** nicht zu **3**, sondern in einer Ausbeute von 88% zu diesem Dihydrooxazolon (1,3-H-Verschiebungsprodukt; **1a**/Thiophen = 1/100 mol/mol, 80 °C, 11 h).
- [12] Wurde Umsetzung 8 von Tabelle 1 ¹H-NMR-spektroskopisch und durch HPLC verfolgt, so war kein **5** nachweisbar. Es wurden darüber hinaus nur in sehr geringem Maße Verunreinigungen festgestellt. Der Umsatz betrug 20, 29 und 51% nach 2, 4 bzw. 9 h bei 70 °C.
- [13] D. L. Boger in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 5 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming, L. A. Paquette), Pergamon, Oxford, **1991**, S. 470–507; L. F. Tietze, G. Kettschau, *Top. Curr. Chem.* **1997**, *189*, 1–120.
- [14] T. Bando, H. Harayama, Y. Fukazawa, M. Shiro, K. Fugami, S. Tanaka, Y. Tamaru, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 1465–1474.
- [15] Wir danken einem der Gutachter für den Hinweis, daß **3g** auch durch Diels-Alder-Reaktion von Furan (4π) mit der Vinylgruppe von **5** und anschließende 1-Aza-Cope-Umlagerung entstehen könnte.

Insertion von O₂ in eine Cr-C(Phenyl)-Bindung – Mechanismus der Bildung des paramagnetischen d²-Oxokomplexes [Tp^{Bu,Me}Cr^{IV}(O)OPh]^{**}

Alexandra Hess, Markus R. Hörrz, Louise M. Liable-Sands, Danielle C. Lindner, Arnold L. Rheingold und Klaus H. Theopold*

Die oxidative Funktionalisierung organischer Verbindungen mit elementarem Sauerstoff als Reagens ist eine große Herausforderung für die Katalyseforschung.^[1] Die Verfügbarkeit von O₂ und das Fehlen umweltschädlicher Nebenprodukte zählen zu den Vorzügen solcher Prozesse. Zu grundlegenden Untersuchungen der Rolle von Übergangsmetallen in katalytischen Oxidationen gehören auch Studien der Reaktionen metallorganischer Verbindungen mit O₂. Dabei ist die Insertion von Sauerstoff in Metall-Kohlenstoff-Bindungen eine Reaktion von zentraler Bedeutung; dennoch sind nur wenige mechanistische Studien zu dieser Reaktion bekannt.^[2] Wir beschreiben hier Untersuchungen der Reaktion von O₂ mit einem Tris(pyrazolyl)boratchromphenyl-Komplex, die letztlich zu einem Phenoxid führt.

Die Umsetzung einer kalten Lösung (−45 °C) von [Tp^{Bu,Me}CrPh] **1**^[3] in Pentan mit einem Überschuß an O₂ führte zu einem schnellen Farbumschlag von Blau nach Rot (Tp^{Bu,Me} = Hydrotris(3-*tert*-butyl-5-methylpyrazolyl)borat). Während des Erwärmens auf Raumtemperatur änderte sich die Farbe der Lösung noch einmal, von Rot nach Braun, und

[*] Prof. Dr. K. H. Theopold, A. Hess, M. R. Hörrz, L. M. Liable-Sands, Dr. D. C. Lindner, Prof. Dr. A. L. Rheingold
Department of Chemistry and Biochemistry
Center for Catalytic Science and Technology
University of Delaware, Newark, DE 19716 (USA)
Fax: (+1) 302-831-6335
E-mail: theopol@udel.edu

[**] Diese Arbeit wurde durch die U. S. National Science Foundation und das U. S. Department of Energy unterstützt. Wir danken Applied Systems Inc. für das ReactIR-1000-Spektrometer.

nach Aufarbeitung der Reaktionsmischung wurde der Komplex $[Tp^{Bu,Me}Cr(O)OPh]$ **2** in mäßiger Ausbeute erhalten (48%; siehe Schema 1). Die Molekülstruktur von **2** wurde durch Röntgenbeugung ermittelt (Abbildung 1).^[4] Trotz der

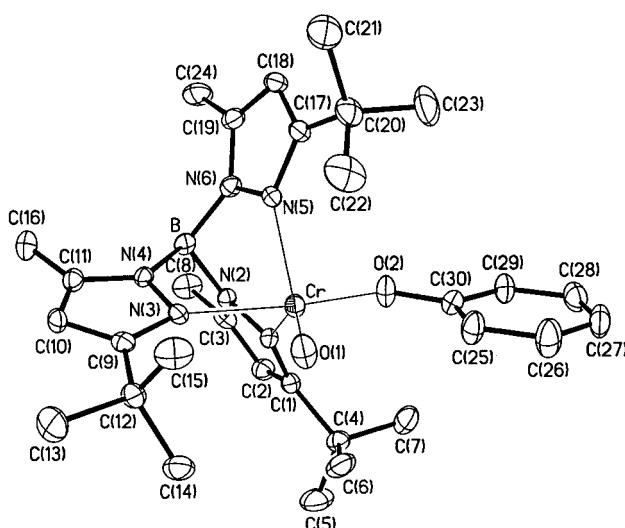


Abbildung 1. Struktur von **2** im Kristall; ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Cr-O(1) 1.576(3), Cr-O(2) 1.844(3), Cr-N(1) 2.097(4), Cr-N(3) 2.191(4), Cr-N(5) 2.099(4); Cr-O(2)-C(30) 136.7(3), O(1)-Cr-O(2) 103.8(2), O(1)-Cr-N(1) 130.2(2), O(1)-Cr-N(3) 87.9(2), O(1)-Cr-N(5) 128.7(2), O(2)-Cr-N(1) 89.7(2), O(2)-Cr-N(3) 168.2(2), O(2)-Cr-N(5) 90.7(2), N(1)-Cr-N(3) 81.46(14), N(1)-Cr-N(5) 98.1(2), N(3)-Cr-N(5) 82.95(14).

sterischen Hinderung des $Tp^{Bu,Me}$ -Liganden, die diesem den Namen „tetrahedral enforcer“ eingebracht hat,^[5] enthält **2** ein fünffach koordiniertes Chromion in trigonal-bipyramidaler Konfiguration. **2** ist offensichtlich das Produkt der Anlagerung von einem Äquivalent O_2 , und es enthält einen äquatorialen Oxoliganden und einen axialen Phenoxidrest, der formal auf die Insertion eines Sauerstoffatoms in die ursprüngliche Chrom-Kohlenstoff-Bindung zurückzuführen ist.

Die Oxidationsstufe des Chromions in dem neuen Komplex ist + IV (d^2 -Konfiguration); **2** ist daher chemisch verwandt mit Oxokomplexen des Typs $[(porphyrinato)Cr^{IV}(O)]$.^[6] Im Unterschied zu diesen ist **2** jedoch paramagnetisch, was sich auch in den isotrop verschobenen und verbreiterten 1H -NMR-Signalen äußert, und sein effektives magnetisches Moment im Festkörper (μ_{eff} (293 K) = 2.6(1) μ_B) ist im Einklang mit zwei ungepaarten Elektronen. Paramagnetismus ist für einen d^2 -Monooxokomplex sehr ungewöhnlich.^[7] Die beiden Grenzorbitale (d_{xz} und d_{yz} , z -Achse entlang N(3)-Cr-O(2)) werden wahrscheinlich durch konkurrierende π -Donorwechselwirkungen mit dem Oxo- und Phenoxidliganden destabilisiert; offenbar reicht der resultierende Energieunterschied nicht aus, um Spinpaarung hervorzurufen.

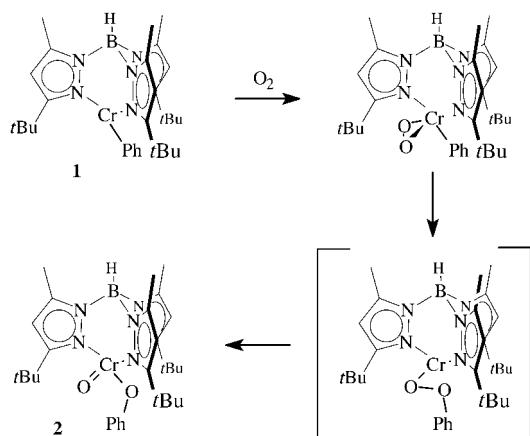
Die spektroskopischen Daten von **2** sind mit seiner Festkörperstruktur im Einklang: Das IR-Spektrum (KBr) enthält eine starke Bande bei 922 cm^{-1} , zugeordnet als $\nu_{Cr=O}$, die beim ^{18}O -Isotopomer nach 884 cm^{-1} verschoben ist. Das 1H -NMR-Spektrum ($[D_8]Toluol$, Raumtemperatur) enthält drei breite Signale ($\delta = 17.5$ (9H), 9.4 (27H) und 1.5 (3H)) für die Protonen des $Tp^{Bu,Me}$ -Liganden, was auf eine Fluktuation am

fünffach koordinierten Zentralion hinweist. Nach Abkühlen der Probe unter 180 K ist dieser Austauschprozeß auf der NMR-Zeitskala langsam. Für die Identifizierung der weniger intensiven Signale des Phenoxidliganden war 2H -Markierung unerlässlich:^[8] Das 2H -NMR-Spektrum von $[Tp^{Bu,Me}Cr(O)OC_6D_5]$ ($[D_5]-\mathbf{2}$) läßt drei ziemlich scharfe Signale bei $\delta = 17.4$ (2D), -31.7 (1D) und -33.6 (2D) erkennen. Im 1H -NMR-Spektrum von **2** dagegen ist der erste Peak von einem Signal des Tp-Liganden verdeckt, und die beiden anderen sind wegen der durch Paramagnetismus bedingten größeren Linienbreite der 1H -NMR-Signale nicht aufgelöst. Bei allen Signalen besteht die erwartete Temperaturabhängigkeit ($\delta_{iso} \sim 1/T$).

Wichtige Fragen zur Bildung von **2** betreffen die bei niedriger Temperatur nachgewiesene Zwischenstufe und Details zum Mechanismus der Sauerstoffinsertion. Mögliche Zwischenstufen sind ein Disauerstoffaddukt ($[Tp^{Bu,Me}Cr(O_2)Ph]$), ein Phenylperoxid ($[Tp^{Bu,Me}CrOOPh]$) und ein durch oxidative Addition von O_2 an Cr^{II} entstandener Dioxophenylkomplex ($[Tp^{Bu,Me}Cr(O_2)Ph]$). Die Identifizierung war durch In-situ-IR-Spektroskopie möglich: Bei der Umsetzung einer gerührten, kalten Lösung (-78 bis -50 °C) von **1** in Toluol (ca. 0.5 M) mit O_2 verschwanden die charakteristischen IR-Signale des Edukts allmählich zugunsten neuer Banden. Bemerkenswert war das Fehlen von intensiven Banden, die sich $\nu_{Cr=O}$ ($\approx 920\text{ cm}^{-1}$) oder $\nu_{C=O}$ ($\approx 1280\text{ cm}^{-1}$) zuordnen ließen. Bei der Wiederholung des Experiments mit $^{18}O_2$ wurde ein Spektrum erhalten, das sich vom ersten nur in der Lage einer Bande unterschied, deren Frequenz von 1027 (^{16}O) auf 969 cm^{-1} (^{18}O) erniedrigt war. Wir schlagen daher vor, daß die erste beobachtbare Zwischenstufe der Reaktion von **1** mit O_2 ein Cr^{III} -Superoxokomplex ist, d. h. ($[Tp^{Bu,Me}Cr(O_2)Ph]$).^[9] Die bekannte Präferenz von Cr^{III} für oktaedrische Koordination und die Ähnlichkeit der Schwingungsspektren zu denen von $[Tp^{Bu,Me}Co(O_2)]$ legen nahe, daß der Superoxoligand in Side-on-Koordination (η^2-O_2) gebunden sein könnte,^[10] wenngleich die üblichere End-on-Koordination (η^1-O_2) auch möglich ist. Während des Erwärmens der Lösung von $[Tp^{Bu,Me}Cr(O_2)Ph]$ auf Raumtemperatur wurde dessen IR-Spektrum stufenlos durch das von **2** ersetzt; die Bildung einer weiteren spektroskopisch erfassbaren Zwischenstufe ist somit ausgeschlossen.

Statt einer intramolekularen Insertion von O_2 in die M-R-Bindung könnte die Reaktion von Metallalkylkomplexen mit O_2 auch ein Radikalkettenprozeß sein, der über eine S_H -Verdrängung von $R\cdot$ durch $ROO\cdot$ abläuft.^[2a-d] Um zwischen diesen beiden Reaktionswegen zu unterscheiden, haben wir ein Kreuzungsexperiment durchgeführt: Durch 2H -NMR-Analyse der Produkte einer Reaktion, bei der eine äquimolare Lösung von $[Tp^{Bu,Me}CrC_6D_5]$ und $[Tp^{Bu}CrC_6H_5]$ mit O_2 umgesetzt wurde, wurde $[Tp^{Bu,Me}Cr(O)OC_6D_5]$ als das bei weitem vorherrschende deuterierte Produkt nachgewiesen; es wurde nur ein verschwindend geringer Anteil des Kreuzproduktes $[Tp^{Bu}Cr(O)OC_6D_5]$ nachgewiesen (das unabhängig hergestellt und spektroskopisch charakterisiert wurde). Wir konnten zeigen, daß dies durch einen langsamen Austauschprozeß in der Ausgangsmischung bedingt ist. Diesem Ergebnis zufolge ist die Insertion von O_2 , ausgehend vom Addukt $[Tp^{Bu,Me}Cr(O_2)Ph]$, ein intramolekularer Vorgang.

Auf der Grundlage unserer Ergebnisse schlagen wir einen Mechanismus für die Reaktion von **1** mit O₂ vor (Schema 1). Die postulierte Phenylperoxozwischenstufe, die durch Insertion von O₂ in die Cr-C(Ph)-Bindung entsteht, wurde nicht



Schema 1. Vorgeschlagener Mechanismus für die Bildung von **2** aus **1** und O₂.

direkt beobachtet, doch konnte indirekt auf sie geschlossen werden. Allerdings sprechen mehrere Faktoren gegen einen Reaktionsmechanismus, der über das alternative [Tp^{Bu,Me}-Cr(O)₂Ph] verläuft. Zum einen gibt es kein Beispiel für die Koordination von drei unabhängigen Liganden an ein Übergangsmetallion zusätzlich zu einem Tp^{Bu,Me}-Liganden, was auf sterische Hinderung zurückzuführen ist.^[11] Zum anderen lagert sich das stabile Cyclopentadienylanalogon [Cp*Cr(O)₂Me] nicht zu [Cp*Cr(O)OMe] um (Cp* = C₅Me₅).^[12] Ganz allgemein scheint die Insertion von Oxoliganden in Metall-Kohlenstoff-Einfachbindungen ungünstig zu sein,^[13] und es ist unwahrscheinlich, daß ein solcher Prozeß die leichte Umwandlung von **1** zu **2** erklären kann.

Die kleine Gruppe von Tris(pyrazolyl)borat-Chrom-Komplexen wird durch die Synthese von [Tp^{Bu,Me}Cr(O)OPh] um ein Mitglied erweitert, in dem das Zentralion in der für Chrom relativ seltenen Oxidationsstufe +IV vorliegt. Die Synthese zeigt auch, daß intramolekulare Reaktionswege für die Oxidation von Metall-Kohlenstoff- σ -Bindungen über O₂-Insertion leicht erschlossen werden können. Solche Umwandlungen könnten als einzelne Schritte in metallkatalysierten Oxidationen organischer Verbindungen mit Luftsauerstoff auftreten.

Experimentelles

Alle Experimente wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit durchgeführt; dafür wurden je nach Bedarf mit Inertgas gefüllte Handschuhsäcken, Schlenk- und Hochvakuum-Apparaturen verwendet.

2: Eine Lösung von **1** (0.50 g, 0.91 mmol) in 50 mL Pentan wurde in eine Glasampulle mit Teflonhahn gefüllt. Nach Abkühlen der Lösung auf -45°C wurde die Ampulle evakuiert und dann mit trockenem O₂ gefüllt. Die Farbe der Lösung schlug sofort von Blau nach Rot um. Nach 0.5 h Röhren wurde die Lösung auf Raumtemperatur erwärmt, wobei sie braun wurde. Entfernen des Lösungsmittels und Kristallisation des festen Rückstands aus Et₂O bei -30°C lieferte braune Kristalle von [Tp^{Bu,Me}-Cr(O)OPh] (0.254 g, 48%). Schmp. 98°C; ¹H-NMR (250 MHz, [D₆]Benzol, 25°C): δ = 17.5 (br., 9H), 9.4 (br., 27H), 1.5 (br., 3H), -35.4 (br., 3H);

IR (KBr): ν = 3053, 2961, 2545, 1587, 1543, 1478, 1424, 1350, 1282, 1261, 1194, 1070, 1024, 922, 866, 292, 659 cm⁻¹; UV/Vis (Et₂O): λ_{max}(ε) = 415 nm (1730); μ_{eff} (25°C) = 2.6(1) μB; Elementaranalyse für C₃₀H₄₅BCrN₆O₂: ber. (gef.) C 61.64 (61.38), H 7.76 (7.02).

Die in-situ-IR-spektroskopischen Untersuchungen der Reaktion von **1** mit O₂ wurden mit einem ReactIR-1000-Spektrometer von Applied Systems Inc. durchgeführt, das mit einer DiComp-Sonde ausgerüstet war. Die Sonde wurde direkt in eine gekühlte (anfangs -78°C) Lösung von **1** in Toluol (0.5 M) eingeführt. Spektren wurden mit einer Auflösung von 4 cm⁻¹ aufgenommen, das Hintergrundspektrum von Toluol wurde subtrahiert.

Eingegangen am 23. Juni 1998 [Z 12034]
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 166–168

Stichwörter: Chrom • Insertionen • O-O-Aktivierung • Oxidationen • N-Liganden

- [1] a) R. A. Sheldon, J. K. Kochi, *Metal-Catalyzed Oxidations of Organic Compounds*, Academic Press, New York, **1981**; b) *3rd World Congress on Oxidation Catalysis* (Hrsg.: R. K. Grasselli, S. T. Oyama, A. M. Gaffney, J. E. Lyons), Elsevier, Amsterdam, **1997**.
- [2] a) J. K. Kochi, *Organometallic Mechanisms and Catalysis*, Academic Press, New York, **1978**, S. 517–522; b) T. P. Blackburn, J. A. Labinger, J. Schwartz, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 3041–3044; c) D. A. Ryan, J. A. Espenson, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 2488–2489; d) T. V. Lubben, P. T. Wolczanski, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 424–435; e) A. Van Asselt, M. S. Trimmer, L. M. Henling, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8254–8255; f) G. Parkin, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 391–393.
- [3] J. L. Kersten, R. R. Kucharczyk, G. P. A. Yap, A. L. Rheingold, K. H. Theopold, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1668–1674.
- [4] Kristallstrukturanalyse von **2** (C₃₀H₄₅BCrN₆O₂): monoklin, P2₁/c, *a* = 10.7379(2), *b* = 18.9283(5), *c* = 15.5552(1) Å, β = 90.508(1)°, *V* = 3161.5(1) Å³, *Z* = 4, *T* = 223(2) K, ρ_{ber.} = 1.228 g cm⁻³, 10127 Reflexe, 4572 unabhängige Reflexe, davon 2593 als beobachtet eingestuft, 364 Parameter, Verfeinerung mit SHELXTL (Version 5.03), *R*(*F*) = 0.0658, *R*(*wF*) = 0.1137 [*I* > 2σ(*I*)], 4 ≤ 2θ ≤ 57°. Datensammlung auf einem Siemens-P4-Diffraktometer, ausgerüstet mit einem SMART/CCD-Detektor. Eine Absorptionskorrektur war nicht erforderlich. Das Wasserstoffatom am Boratom wurde in der Differenzkarte gefunden, der thermische Parameter wurde festgelegt und die Koordinaten verfeinert. Alle anderen Wasserstoffatome wurden auf idealisierten Positionen angenommen. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-101985“ 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).
- [5] S. Trofimenco, J. C. Calabrese, J. S. Thompson, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 1507–1514.
- [6] a) J. R. Budge, B. M. K. Gatehouse, M. C. Nesbit, B. O. West, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 370–372; b) J. W. Buchler, K. L. Lay, L. Castle, V. Ullrich, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 842–844; c) J. T. Groves, Jr., W. J. Kruper, R. C. Haushalter, W. M. Butler, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 1363–1368.
- [7] a) J. M. Mayer, *Comments Inorg. Chem.* **1988**, *8*, 125–135; b) für eine Ausnahme siehe: S. Sarkar, B. Sharma, R. C. Maurya, S. C. Chaurasia, *Indian J. Chem. Sect. A* **1977**, *15*, 747–747.
- [8] N. Hebdanz, F. H. Köhler, F. Scherbaum, B. Schlesinger, *Magn. Reson. Chem.* **1989**, *27*, 798–802.
- [9] M. H. Dickmann, M. T. Pope, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 569–584.
- [10] J. W. Egan, Jr., B. S. Haggerty, A. L. Rheingold, S. C. Sendlinger, K. H. Theopold, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2445–2446.
- [11] N. Kitajima, W. B. Tolman, *Prog. Inorg. Chem.* **1995**, *43*, 419–531.
- [12] S.-K. Noh, R. A. Heintz, B. S. Haggerty, A. L. Rheingold, K. H. Theopold, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1892–1893.
- [13] S. N. Brown, J. M. Mayer, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 12119–12133.