

- [23] W. R. Roth, H. Hopf, C. Horn, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 1765–1779.
 [24] E. Kraka, D. Cremer, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8245–8264.
 [25] A. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652.
 [26] R. Hoffmann, A. Imamura, W. J. Mehre, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 1499–1509.
 [27] Gaussian 98 (Revision A.3), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **1998**.
 [28] K. Andersson, M. R. A. Blomberg, M. P. Fülscher, G. Karlström, R. Lindh, P.-Å. Malmqvist, P. Neogrády, J. Olsen, B. O. Roos, A. J. Sadlej, M. Schütz, L. Seijo, L. Serrano-Andrés, P. E. M. Siegbahn, P.-O. Widmark, MOLCAS, Version4, University of Lund, **1997**.
 [29] Dieser Basissatz stammt aus der *Extensible Computational Chemistry Environment Basis Set Database* der Molecular Science Computing Facility, Environmental and Molecular Sciences Laboratory, Pacific Northwest Laboratory, PO Box 999, Richland, Washington 99352 (USA).

Terminale Borylenkomplexe als Quelle für das Borylen B=N(SiMe₃)₂: alternative Synthese und Struktur von [(OC)₅Cr=B=N(SiMe₃)₂]^{**}

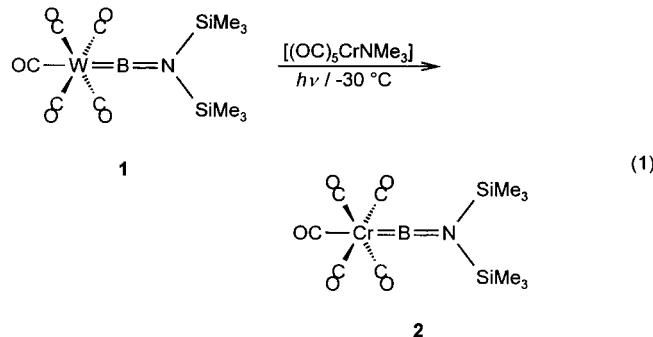
Holger Braunschweig,* Miriam Colling,
 Carsten Kollann, Hans G. Stammmer und
 Beate Neumann

Die Bildung hypovalenter Borylene B–R – die Boranaloga der Carbene CR₂ – erfordert gewöhnlich drastische Reaktionsbedingungen: Die klassische Methode verläuft über die Reduktion von Trihalogenboranen bei Temperaturen oberhalb von 2000 °C;^[1] alternativ dazu kann das Silylborylen B–SiPh₃ photochemisch bei –196 °C aus RB(SiPh₃)₂ (R = Me, 2,4,6-Me₃C₆H₂ (Mes)) in Kohlenwasserstoff-Matrizes gewonnen werden.^[2] In kondensierter Phase jedoch kann die reduktive^[3] bzw. photochemische Bildung^[4] von Spezies des Typs B–R lediglich aus der Art entsprechender Abfangprodukte gefolgert werden, einen direkten Beleg für das intermediäre Auftreten von Borylenen gibt es hier nicht – vor

allem das System MeBBr₂/2C₈K als eine Quelle für B–Me erscheint fragwürdig.^[5]

Bereits 1973 wurde erkannt, dass Borylenkomplexe als eine überaus nützliche Quelle für Borylene dienen können, besonders in solchen Fällen, wo die Verwendung gasförmiger Spezies versagt.^[1b] Seit 1995 berichteten wir mehrfach über verbrückte^[6] sowie terminale Borylenkomplexe^[7] des Typs [L_xM–B(R)–ML_x] bzw. [L_xM=BR]. Diese Verbindungen zeigen, dass es möglich ist, Borylene B–R in der Koordinationssphäre eines Übergangsmetalls zu stabilisieren. Über verwandte Borylenkomplexe, allerdings mit Bor in höheren Koordinationszahlen, wurde ebenfalls in jüngerer Vergangenheit berichtet.^[8] Da die Synthese solcher Borylenkomplexe im Wesentlichen auf Salzeliminierungen beschränkt ist,^[6, 7, 8b] haben wir begonnen, Verbindungen des Typs [L_xM=BR] als mögliche Borylenquelle zu untersuchen, denn die Übertragung von B–R auf andere Metallzentren könnte eine alternative Syntheseroute für diese neuartige Substanzklasse eröffnen.

In einem einleitenden Experiment haben wir die photochemisch induzierte Übertragung des Aminoborylens BN-(SiMe₃)₂ von [(OC)₅W=B=N(SiMe₃)₂] **1**^[7] auf [Cr(CO)₆] untersucht, da der erwartete Chromborylenkomplex [(OC)₅Cr=B=N(SiMe₃)₂] **2** bereits auf anderem Weg hergestellt werden konnte, und bekannt war, dass **2** unter den gewählten Reaktionsbedingungen stabil ist.^[7] **1** wurde bei –30 °C in Toluol in Gegenwart von drei Äquivalenten [Cr(CO)₆] bestrahlt. Nach 12 h zeigte das ¹¹B-NMR-Spektrum der Reaktionslösung zwei Signale bei δ = 86.6 (**1**) und 92.3 (**2**) in einem Verhältnis von 1:1, was die Bildung von **2** in 50% Ausbeute belegt. Längere Bestrahlungszeiten führten zu keiner deutlichen Veränderung des ¹¹B-NMR-Spektrums – eine vollständigere Umsetzung wurde offensichtlich durch die schlechte Löslichkeit von [Cr(CO)₆] in Toluol bei –30 °C verhindert. NMR-spektroskopische Untersuchungen entsprechender Reaktionen in THF gaben keine Anhaltspunkte für einen Intermetall-Borylentransfer, was möglicherweise auf Einschubreaktionen des Borylens in die C–O-Bindung des Lösungsmittels zurückgeführt werden kann.^[2] Die Photolyse von **1** in Gegenwart eines 1.5fachen Überschusses des besser löslichen [(OC)₅CrNMe₃] in Toluol bei –30 °C lieferte jedoch nach 12 h **2** in nahezu quantitativer Ausbeute gemäß Gleichung (1) (>95% laut ¹¹B-NMR-Spektrum).



Die Struktur von **2** in Lösung wurde durch IR- und NMR-spektroskopische Daten belegt, die denen einer unabhängig hergestellten Probe entsprechen.^[7] Da bis jetzt keine Struk-

[*] Dr. H. Braunschweig
 Department of Chemistry
 Imperial College
 London SW7 2AY (Großbritannien)
 Fax: (+44) 20-7594-5900
 E-mail: h.braunschweig@ic.ac.uk
 M. Colling, Dr. C. Kollann
 Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule
 52056 Aachen (Deutschland)
 Dr. H. G. Stammmer, B. Neumann
 Universität Bielefeld
 Fakultät für Chemie, Anorganische Chemie III
 33615 Bielefeld (Deutschland)
 [**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

turdaten eines Chromboryl- oder -borylenkomplexes vorliegen, wurde eine Röntgenstrukturanalyse von **2** durchgeführt (Abbildung 1).^[9] Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$, und das Molekül weist im Kristall C_1 -Symmetrie

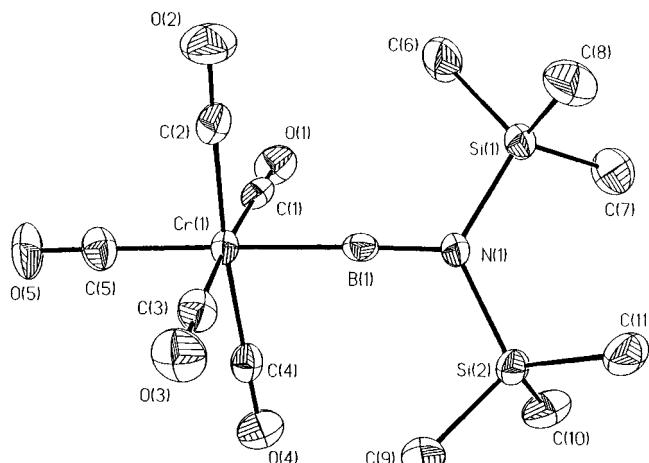
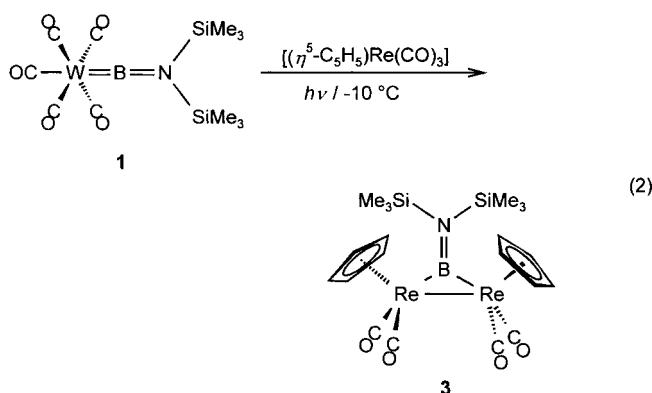


Abbildung 1. Struktur von **2** im Kristall. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [$^\circ$]: Cr-B 1.996(6), B-N 1.353(6); Cr-B-N 177.4(4).

auf. Ähnlich wie die W-B-N-Einheit des analogen Wolframkomplexes **1** ist auch hier die zentrale Cr-B-N-Einheit nahezu ideal linear (Cr-B-N 177.4(4) $^\circ$). Die Si1-Si2-B-Ebene ist um rund 38° gegenüber der C4-C5-C2-Ebene verdreht, und der B-N-Abstand von 135.3(6) pm liegt im erwarteten Bereich für eine B-N-Doppelbindung zwischen einem dreifach koordinierten Stickstoff- und einem zweifach koordiniertem Bor-atom.^[7, 10] Der Cr-B-Abstand beträgt 199.6(6) pm und ist damit um 15.5 pm kürzer als der entsprechende W-B-Abstand in **1**. Die starke Ähnlichkeit der spektroskopischen und strukturellen Befunde für **1** und **2** legen eine Beschreibung der Cr-B-Doppelbindung in Form einer starken Bor-Metall- σ -Hin- und einer schwächeren π -Rückbindung nahe^[7] – diese Bindungssituation wurde für die Stammverbindung $[(OC)_5Cr=B=NH_2]$ aufgrund von Ab-initio-Rechnungen bereits vorhergesagt.^[11] Neueren theoretischen Untersuchungen an terminalen Borylenkomplexen zufolge entspricht die Summe der kovalenten Metall-Bor-Wechselwirkungen einer Bindungsordnung von weniger als 1, und die M-BR-Bindung soll im Wesentlichen ionisch sein.^[12]

Um das mögliche Potential des Intermetall-Borylentransfers weiter auszuschöpfen, haben wir **1** mit $[(\eta^5-C_5H_5)Re(CO)_3]$ unter ähnlichen Bedingungen zur Reaktion gebracht. Obwohl Mangankomplexe des Typs $[(\mu-BNR_2)\{(\eta^5-C_5H_5)Mn(CO)_2\}_2]$ ($R = Me$ sowie verschiedene andere Substituenten) über Salzeliminierungen zugänglich sind,^[6a,b,f] konnten entsprechende Rhodiumkomplexe bis jetzt nicht erhalten werden.^[13] Nach viertägiger Bestrahlung von **1** in Gegenwart von $[(\eta^5-C_5H_5)Re(CO)_3]$ bei $-10^\circ C$ in Toluol zeigte das ^{11}B -NMR-Spektrum zwei Signale im Verhältnis 3:2 bei $\delta = 86.6$ bzw. 100.4, wobei das zweite die Bildung von $[\{\mu-BN(SiMe_3)_2\}\{(\eta^5-C_5H_5)Re(CO)_2\}_2]$ **3** gemäß Gleichung (2) anzeigen. Obwohl die Photolyse nach weiteren 24 h zu keiner deutlichen Veränderung des Verhältnisses von **1** und **3** im ^{11}B -NMR-Spektrum führte, konnte der neue Rhodiumborylen-



komplex in rund 20% Ausbeute in Form gelber Kristalle zusammen mit einem geringen Anteil des nicht umgesetzten Eduktes **1** isoliert werden. Die Konstitution von **3**, des ersten Rhodiumborylenkomplexes, konnte zweifelsfrei durch Multikern-NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie belegt werden.

Bis jetzt zeigten alle Untersuchungen, dass die photochemische Aktivierung des Borylenkomplexes entscheidend für den beobachteten Borylentransfer ist. Ohne Bestrahlung sind Komplexe des Typs $[(OC)_5CrL]$ ($L = NMe_3$, THF) bei Raumtemperatur nicht reaktiv gegenüber **1**. Weitere Versuche wurden unternommen, um die Borylenübertragung zwischen **1** und $[(OC)_5CrNMe_3]$ thermisch zu initiieren: Nach 24-stündigem Erhitzen beider Verbindungen in Toluol auf $60^\circ C$ konnte **2** ^{11}B -NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Es entstand jedoch nur in geringen Mengen zusammen mit weiteren, nicht zu identifizierenden borhaltigen Verbindungen.

Experimentelles

2: Eine Lösung von $[(OC)_5CrNMe_3]$ ^[14] (0.90 g, 3.60 mmol) und **1**^[7] (1.19 g, 2.40 mmol) in Toluol (100 mL) wurde mit einer Hochdruck-Hg-Lampe (Hereaus TQ 150) bei $-30^\circ C$ 12 h bestrahlt. Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemperatur erwärmt, und alle flüchtigen Bestandteile wurden im Hochvakuum entfernt (0.001 Torr). Der verbliebene, braune Rückstand wurde mit Hexan versetzt (50 mL) und die erhaltene Suspension filtriert. Der verbliebene, dunkelbraune Rückstand wurde mit Hexan (10 mL) gewaschen, und die vereinigten Filtrate wurden im Vakuum auf ca 20 mL eingeengt und dann auf $-80^\circ C$ gekühlt. Nach 48 h wurde **2** (0.31 g, 0.85 mmol, 35.5%) in Form hellbrauner Kristalle erhalten. Alle NMR-Spektren wurden in $[D_6]Benzol$ bei $25^\circ C$ aufgenommen. 1H -NMR (500 MHz, TMS): $\delta = 0.14$ (s; SiMe₃); ^{11}B -NMR (160 MHz, Et₂O · BF₃): $\delta = 92.3$; ^{13}C -NMR (126 MHz, TMS): $\delta = 2.6$ (SiMe₃), 217.6 (CO_{aq}), 218.0 (CO_{ax}); IR (Toluol): $\nu = 2064$ (w), 1981 (m), 1942 (vs) cm⁻¹ (CO); Elementaranalyse [%]: ber. für $C_{11}H_{18}CrNBO_5Si_2$: C 36.37, H 5.00, N 3.86; gef.: C 35.47, H 5.10, N 3.72.

3: Eine Lösung von $[(\eta^5-C_5H_5)Re(CO)_3]$ (0.68 g, 2.02 mmol) und **1** (0.50 g, 1.01 mmol) in Hexan (100 mL) wurde bei $-10^\circ C$ 5 d bestrahlt. Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemperatur erwärmt, und alle flüchtigen Bestandteile wurden im Hochvakuum entfernt (0.001 Torr). Verbliebenes $[(\eta^5-C_5H_5)Re(CO)_3]$ wurde durch Sublimation ($50^\circ C$, 0.001 Torr) entfernt. Der braune Rückstand wurde mit Hexan (40 mL) versetzt, filtriert und im Vakuum auf ca. 15 mL eingeengt. Nach 48 h bei $-80^\circ C$ wurde **3** im Gemisch mit nicht umgesetztem **1** erhalten. Der kristalline Feststoff wurde in Hexan (10 mL) gelöst und die Lösung auf $-80^\circ C$ gekühlt. Nach 48 h wurde reines **3** (0.15 g, 0.19 mmol, 18.9%) in Form hellgelber Kristalle erhalten. Alle NMR-Spektren wurden in $[D_6]Benzol$ bei $25^\circ C$ aufgenommen. 1H -NMR (500 MHz, TMS): $\delta = 0.35$ (s, 18H; SiMe₃), 4.88 (s, 10H; C₅H₅); ^{11}B -NMR (160 MHz, Et₂O · BF₃): $\delta = 100.4$;

¹³C-NMR (126 MHz, TMS): δ = 3.7 (SiMe₃), 86.7 (C₅H₅), 203.5 (CO); MS (eV): *m/z* (%): 785 (22.7) [M⁺], 729 (2.9) [M⁺ - 2 CO], 73 (43.3) [SiMe₃].

Eingegangen am 19. Februar 2001 [Z16645]

- [1] a) P. L. Timms, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 1629; b) P. L. Timms, *Acc. Chem. Res.* **1973**, *6*, 118, zit. Lit.
- [2] B. Pachaly, R. West, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 444; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 454.
- [3] a) S. M. van der Kerk, P. H. M. Budzelaar, A. L. M. van Beijnen, G. J. M. van der Kerk, *Polyhedron* **1984**, *3*, 271, zit. Lit; b) A. Meller, *Pure Appl. Chem.* **1991**, *63*, 395.
- [4] B. G. Ramsey, D. M. Anjo, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 3182.
- [5] R. Schlögl, B. Wrackmeyer, *Polyhedron* **1985**, *4*, 885.
- [6] a) H. Braunschweig, T. Wagner, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 904–905; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 825; b) H. Braunschweig, B. Ganter, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *545*, 163; c) H. Braunschweig, M. Müller, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 1295; d) H. Braunschweig, C. Kollann, U. Englert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 465; e) H. Braunschweig, C. Kollann, K. W. Klinkhammer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1523; f) H. Braunschweig, M. Koster, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 588, 231.
- [7] H. Braunschweig, C. Kollann, U. Englert, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3355; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3179.
- [8] a) M. Shimoi, S. Ikuo, Y. Kawano, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4222; b) A. H. Cowley, V. Lomelí, A. Voigt, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6401; c) G. J. Irvine, C. E. F. Rickard, W. R. Roper, A. Williamson, L. J. Wright, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 978; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 948.
- [9] Kristallstrukturbestimmung von **2**: C₁₁H₁₈BCrNO₅Si₂, Siemens-P2(1)-Diffraktometer, Mo_{Kα}-Strahlung (λ = 0.71073 Å, Graphitmonochromator); *T* = 173(2) K, hellbraune Plättchen, 0.2 × 0.1 × 0.05 mm³, triklin, Raumgruppe *P*ī; *a* = 9.135(5), *b* = 9.201(6), *c* = 12.002(8) Å, α = 109.17(5), β = 97.37(5), γ = 102.18(4)°, *V* = 909.8(10) Å³, *Z* = 2, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.326 g cm⁻³, $\mu(\text{Mo}_\text{K}\alpha)$ = 7.75 cm⁻¹, *F*(000) = 376, 3392 gemessene Reflexe (1.84 < θ < 25.00°), ω -2θ-Scans. Empirische Absorptionskorrektur lieferte Transmissionssfaktoren zwischen 0.584 und 0.631. Struktur mit Direkter Methode gelöst; 3172 unabhängige Reflexe, 2024 mit *I* > 2σ(*I*), *R*_{int} = 0.05, 196 Variablen. Alle Nichtwasserstoffatome wurden mit anisotropen Versetzungsparametern verfeinert, alle Wasserstoffatome wurden als reitend eingeführt (C-H 98 pm, *U*_{iso}(H) = 1.3 *U*_{iso}(C)). *R*(*F*) = 0.0590, *wR*(*F*²) = 0.0996 für Reflexe mit *I* > 2σ(*I*), *w*⁻¹ = σ²(*F*_o), GOF = 1.026. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-158000“ 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).
- [10] R. Boese, P. Paetzold, A. Tapper, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1295–1298.
- [11] A. W. Ehlers, E. J. Baerends, F. M. Bickelhaupt, U. Radius, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 210.
- [12] a) J. Uddin, C. Boehme, G. Frenking, *Organometallics* **2000**, *19*, 571; b) C. Boehme, J. Uddin, G. Frenking, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *197*, 249.
- [13] H. Braunschweig, M. Colling, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [14] W. Strohmeyer, J. F. Guttenberger, H. Blumenthal, G. Albert, *Chem. Ber.* **1966**, *99*, 3419.

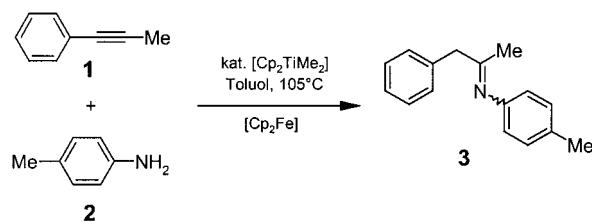
Der Mechanismus der [Cp₂TiMe₂]-katalysierten intermolekularen Hydroaminierung von Alkinen**

Frauke Pohlki und Sven Doye*

Die direkte Addition von Ammoniak sowie von primären und sekundären Aminen an nicht aktivierte Alkene und Alkine ist ein eleganter und direkter Zugang zu höher substituierten Stickstoffverbindungen. Obwohl diese als Hydroaminierung bezeichnete Reaktion auch unter wirtschaftlichen Gesichtspunkten von außerordentlichem Interesse ist, konnten bislang nur wenige Erfolge bei der Realisierung entsprechender Prozesse erzielt werden.^[1]

Aufbauend auf Arbeiten der Gruppen um Bergman^[2a,b] und Livinghouse^[2c–f] berichteten wir kürzlich, dass [Cp₂TiMe₂]^[3] ein sehr effizienter Katalysator für die intermolekulare Hydroaminierung von Alkinen ist.^[4] Während sich mit [Cp₂TiMe₂] als Katalysator Arylamine sowie *tert*-Alkyl- und *sec*-Alkylamine mit hohen Ausbeuten an Alkine addieren lassen, sind Reaktionen unter Verwendung sterisch wenig gehinderter Amine wie Benzylamin oder *n*-Hexylamin so langsam, dass die entsprechenden Produkte bisher nur in sehr geringen Mengen isoliert werden konnten. Um derartige Befunde erklären zu können und um genauere Informationen über den Mechanismus der Reaktion zu erhalten, wurden detaillierte kinetische Untersuchungen durchgeführt.

Orientierende Studien zeigten, dass sich die repräsentative Umsetzung von 1-Phenylpropin **1** mit 4-Methylanilin **2** sehr gut für kinetische Experimente eignet (Schema 1). Die zeitliche Verfolgung der Konzentrationen von **1**, **2** und **3** (zwei Isomere) war in diesem Fall in Gegenwart von Ferrocen als internem Standard ¹H-NMR-spektroskopisch einfach möglich.^[5] Einige der für verschiedene Konzentrationen an



Schema 1. Für die kinetischen Studien ausgewählte repräsentative Reaktion zwischen 1-Phenylpropin **1** und 4-Methylanilin **2**.

[*] Dr. S. Doye, Dipl.-Chem. F. Pohlki
Institut für Organische Chemie
Universität Hannover
Schneiderberg 1B, 30167 Hannover (Deutschland)
Fax: (+49) 511-762-30-11
E-mail: sven.doye@oci.uni-hannover.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Wir danken Herrn Professor Ekkehard Winterfeldt für seine großzügige Unterstützung unserer Forschungsarbeiten, Herrn Professor Diethard Hesse für hilfreiche Diskussionen, Herrn Sylvio Indris für die Erstellung der Fit-Kurven und der Bayer AG für die Bereitstellung von Geräten.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.