

^{13}C -NMR (126 MHz, TMS): $\delta = 3.7$ (SiMe_3), 86.7 (C_5H_5), 203.5 (CO); MS (eV): m/z (%): 785 (22.7) [M^+], 729 (2.9) [$M^+ - 2\text{CO}$], 73 (43.3) [SiMe_3].

Eingegangen am 19. Februar 2001 [Z16645]

Der Mechanismus der $[\text{Cp}_2\text{TiMe}_2]$ -katalysierten intermolekularen Hydroaminierung von Alkinen**

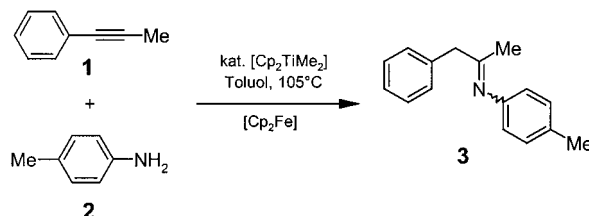
Frauke Pohlki und Sven Doye*

- [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. Budelaar, 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. Ikubo, Y. Kawano, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 4222; b) A. H. Cowley, V. Lomeli, 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**: $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{BCrNO}_5\text{Si}_2$, Siemens-P2(1)-Diffraktometer, MoK_α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, Graphitmonochromator); $T = 173(2) \text{ K}$, hellbraune Plättchen, $0.2 \times 0.1 \times 0.05 \text{ mm}^3$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$; $a = 9.135(5)$, $b = 9.201(6)$, $c = 12.002(8) \text{ \AA}$, $\alpha = 109.17(5)$, $\beta = 97.37(5)$, $\gamma = 102.18(4)^\circ$, $V = 909.8(10) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.326 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 7.75 \text{ cm}^{-1}$, $F(000) = 376$, 3392 gemessene Reflexe ($1.84 < \theta < 25.00^\circ$), ω - 2θ -Scans. Empirische Absorptionskorrektur lieferte Transmissionsfaktoren zwischen 0.584 und 0.631. Struktur mit Direkter Methode gelöst; 3172 unabhängige Reflexe, 2024 mit $I > 2\sigma(I)$, $R_{\text{int}} = 0.05$, 196 Variablen. Alle Nichtwasserstoffatome wurden mit anisotropen Versetzungsparametern verfeinert, alle Wasserstoffatome wurden als reitend eingeführt (C–H 98 pm, $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.3 U_{\text{iso}}(\text{C})$). $R(F) = 0.0590$, $wR(F^2) = 0.0996$ für Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, $w^{-1} = \sigma^2(F_o)$, GOF = 1.026. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturdaten) 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. Strohmeier, J. F. Guttenberger, H. Blumenthal, G. Albert, *Chem. Ber.* **1966**, 99, 3419.

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 $[\text{Cp}_2\text{TiMe}_2]$ ^[3] ein sehr effizienter Katalysator für die intermolekulare Hydroaminierung von Alkinen ist.^[4] Während sich mit $[\text{Cp}_2\text{TiMe}_2]$ 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.

[Cp₂TiMe₂] erhaltenen zeitlichen Verläufe der Konzentration an Alkin **1** sind in Abbildung 1 dargestellt.

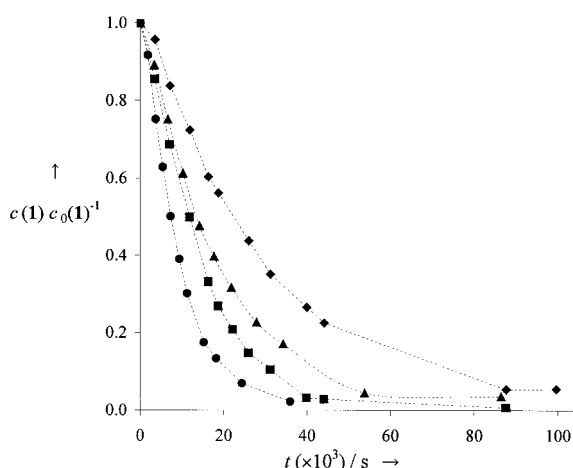


Abbildung 1. Zeitliche Verläufe der Konzentration an **1** für [Cp₂TiMe₂]-Konzentrationen von 22.4 (●), 9.5 (■), 7.1 (▲) und 3.3 Mol-% (◆).

Der zeitliche Verlauf aller erhaltenen Kurven entspricht nach einer kurzen Induktionsphase, in der sich [Cp₂TiMe₂] offensichtlich in die katalytisch aktive Spezies umwandelt, einer Reaktion erster Ordnung. Auftragungen von $-\ln[c(1)c_0(1)^{-1}]$ gegen die Zeit lieferten für alle Katalysatorkonzentrationen Geraden, die bestätigen, dass das in Gleichung (1) angegebene Geschwindigkeitsgesetz gilt (v = Reaktionsgeschwindigkeit).

$$v = -\frac{dc(1)}{dt} = k_{\text{obs}} c(1) \quad (1)$$

Die aus den Steigungen der Geraden ermittelten Werte für k_{obs} für verschiedene Konzentrationen an [Cp₂TiMe₂] sind in Tabelle 1 (Nr. 1–14) angegeben. Aus der Auftragung von k_{obs} gegen $c([Cp_2TiMe_2])$ (Abbildung 2) geht hervor, dass k_{obs} nicht linear mit der Konzentration an [Cp₂TiMe₂] ansteigt und die Reaktion demnach nicht erster Ordnung bezüglich [Cp₂TiMe₂] ist.

Tabelle 1. Bei 105 ± 0.1 °C bestimmte Geschwindigkeitskonstanten k_{obs} .

Nr.	Kat.	$x(\text{Kat.})$ [Mol-%]	$c(\text{Kat.})$ [mol L ⁻¹]	$c_0(1)$ [mol L ⁻¹]	$c(2)$ [mol L ⁻¹]	k_{obs} [s ⁻¹]
1	[Cp ₂ TiMe ₂]	1.4	3.77×10^{-3}	0.278	2.54	8.14×10^{-6}
2	[Cp ₂ TiMe ₂]	1.4	3.81×10^{-3}	0.270	2.50	1.50×10^{-5}
3	[Cp ₂ TiMe ₂]	1.8	5.10×10^{-3}	0.278	2.48	9.65×10^{-6}
4	[Cp ₂ TiMe ₂]	2.7	7.43×10^{-3}	0.272	2.53	3.23×10^{-5}
5	[Cp ₂ TiMe ₂]	3.3	9.01×10^{-3}	0.272	2.56	3.44×10^{-5}
6	[Cp ₂ TiMe ₂]	3.7	9.80×10^{-3}	0.267	2.57	4.46×10^{-5}
7	[Cp ₂ TiMe ₂]	4.5	1.23×10^{-2}	0.276	2.66	5.21×10^{-5}
8	[Cp ₂ TiMe ₂]	7.1	1.90×10^{-2}	0.269	2.50	5.84×10^{-5}
9	[Cp ₂ TiMe ₂]	8.0	2.15×10^{-2}	0.270	2.50	6.91×10^{-5}
10	[Cp ₂ TiMe ₂]	9.5	2.49×10^{-2}	0.263	2.58	8.73×10^{-5}
11	[Cp ₂ TiMe ₂]	10.2	2.66×10^{-2}	0.261	2.53	8.68×10^{-5}
12	[Cp ₂ TiMe ₂]	11.9	3.25×10^{-2}	0.257	2.55	8.72×10^{-5}
13	[Cp ₂ TiMe ₂]	16.4	4.19×10^{-2}	0.256	2.54	9.49×10^{-5}
14	[Cp ₂ TiMe ₂]	22.4	5.79×10^{-2}	0.259	2.72	1.18×10^{-4}
15	[Cp ₂ TiMe ₂]	5.7	1.34×10^{-2}	0.237	1.28	4.32×10^{-5}
16	[Cp ₂ TiMe ₂]	4.6	1.24×10^{-2}	0.270	3.22	5.73×10^{-5}
17	[Cp ₂ TiMe ₂]	4.3	1.18×10^{-2}	0.272	3.87	5.71×10^{-5}
18	10	5.8	1.63×10^{-2}	0.279	2.51	3.93×10^{-5}
19	11	6.2	1.71×10^{-2}	0.275	2.52	6.70×10^{-5}

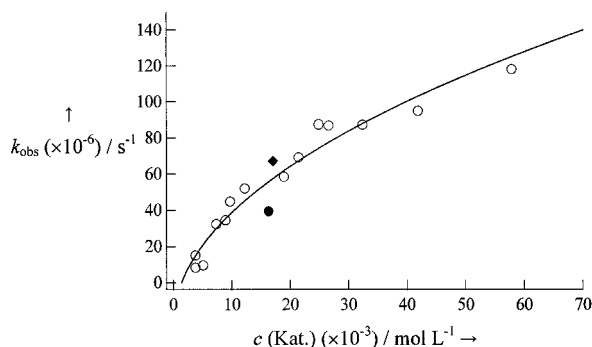


Abbildung 2. Auftragung von k_{obs} gegen die [Cp₂TiMe₂]-Konzentration (○) mit einer Gleichung (3) entsprechenden Fit-Kurve sowie der für **10** (●) und **11** (◆) ermittelten Werte für k_{obs} .

Um zu klären, ob die Aminkonzentration einen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit ausübt, wurde k_{obs} bei annähernd gleichbleibender Konzentration an [Cp₂TiMe₂] bei verschiedenen Konzentrationen an Amin **2** bestimmt. Die erhaltenen Werte (Tabelle 1, Nr. 7, 15–17) sind in Abbildung 3 graphisch dargestellt. Wie man erkennen kann, ist k_{obs} im untersuchten Konzentrationsbereich nicht unabhängig von der Konzentration an **2**.^[6]

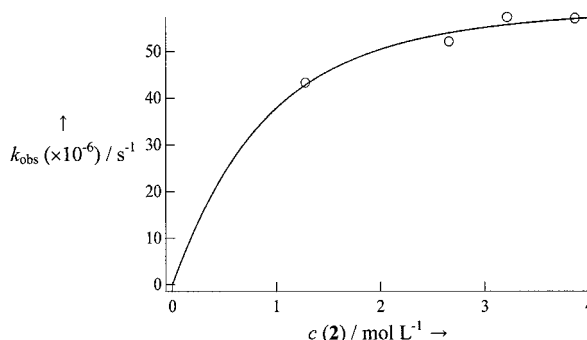
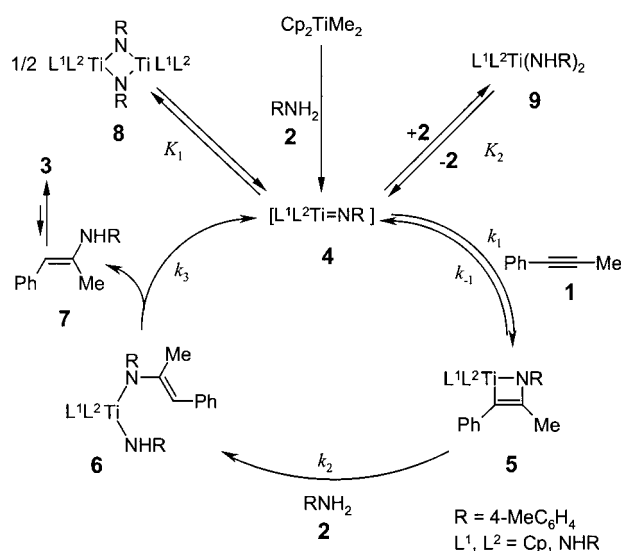


Abbildung 3. Auftragung von k_{obs} gegen die Konzentration an Amin **2** mit einer Gleichung (4) entsprechenden Fit-Kurve.

Nimmt man den in Schema 2 dargestellten Katalysezyklus an, so ergibt sich unter Berücksichtigung einer reversiblen Dimerisierung des katalytisch aktiven Imidokomplexes **4**^[7] und einer ebenfalls reversiblen Addition desamins **2** an **4** der in Gleichung (2) dargestellte komplexe mathematische Zusammenhang zwischen k_{obs} und $c([Cp_2TiMe_2])$ sowie $c(2)$,^[8] mit dem sich alle geschilderten Beobachtungen erklären lassen. Die eigentliche katalytische Reaktion verläuft dabei über eine reversible [2+2]-Cycloaddition zwischen **1** und **4**, eine Protonierung des gebildeten Azatitanacyclobutens **5** durch überschüssiges Amin sowie eine abschließende, unter Regenerierung der katalytisch aktiven Spezies **4** verlaufende α -Eliminierung des Produktes.

$$k_{\text{obs}} = \frac{k_1 k_2 c(2) [K_2 c(2) + 1]}{4 K_1 [k_{-1} + k_2 c(2)]} + \sqrt{\left(\frac{k_1 k_2 c(2) [K_2 c(2) + 1]}{4 K_1 [k_{-1} + k_2 c(2)]} \right)^2 + \frac{k_1^2 k_2^2 c(2)^2}{2 K_1 [k_{-1} + k_2 c(2)]^2} c([Cp_2TiMe_2])} \quad (2)$$

mit $K_1 = \frac{c(8)}{c(4)^2}$ und $K_2 = \frac{c(9)}{c(2)c(4)}$



Schema 2. Mechanismus der [Cp₂TiMe₂]-katalysierten Hydroaminierung von 1-Phenylpropin **1** mit 4-Methylanilin **2**.

Gleichung (2) sagt unter anderem aus, dass große Werte für die Gleichgewichtskonstanten K_1 und K_2 zu kleinen Werten für k_{obs} und somit kleinen Reaktionsgeschwindigkeiten führen. Da zu erwarten ist, dass die Werte für K_1 und K_2 beim Übergang von sterisch anspruchsvollen Aminen zu sterisch wenig gehinderten Aminen ansteigen, erklärt Gleichung (2) in einfacher Weise die in der Vergangenheit tatsächlich beobachtete Reaktionsträgheit^[4a] von Benzylamin oder *n*-Hexylamin.

Da die experimentelle Bestimmung von k_{obs} in Abhängigkeit von $c([\text{Cp}_2\text{TiMe}_2])$ bei konstanter Konzentration an Amin **2** durchgeführt wurde, vereinfacht sich Gleichung (2) zu Gleichung (3). Die Konstante p_3 wurde eingeführt, um eine mögliche Erniedrigung der Katalysatorkonzentration durch Reste an Feuchtigkeit z.B. an den Glaswänden zu berücksichtigen.

$$k_{\text{obs}} = -p_1 + \sqrt{p_1^2 + p_2 c([\text{Cp}_2\text{TiMe}_2])} + p_3 \quad (3)$$

Eine dieser mathematisch hergeleiteten Beziehung [Gl. (3)] entsprechende Fit-Kurve, die mit dem Programm Igor-Pro (Version 4) in die ermittelten Werte für k_{obs} gelegt wurde, zeigt eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentell ermittelten Werten (Abbildung 2).^[9] Geht man außerdem davon aus, dass $K_2 c(\mathbf{2})$ sehr viel größer ist als eins und k_{-1} sehr viel größer ist als $k_2 c(\mathbf{2})$, ergibt sich aus Gleichung (2) bei konstanter Konzentration an [Cp₂TiMe₂] als Beziehung zwischen k_{obs} und $c(\mathbf{2})$ Gleichung (4).

$$k_{\text{obs}} = -p_4 c(\mathbf{2})^2 + \sqrt{p_4^2 c(\mathbf{2})^4 + p_5 c(\mathbf{2})^2} \quad (4)$$

Eine der Gleichung (4) entsprechende Fit-Kurve ist in Abbildung 3 in die ermittelten Werte für k_{obs} gelegt.^[10] Trotz der wenigen Messpunkte ist auch hier eine gute Übereinstimmung mit den experimentell ermittelten Werten festzustellen. Die für Gleichung (4) notwendigen Annahmen $K_2 c(\mathbf{2}) \gg 1$ und $k_{-1} \gg k_2 c(\mathbf{2})$ sagen aus, dass das Gleichge-

wicht zwischen dem Imidokomplex **4** und dem Bisamid **9** unter den Reaktionsbedingungen weit auf der Seite des Bisamids **9** liegt und dass die Protonierung des Azametallacyclobutens **5** langsam ist im Vergleich zur Retro-[2+2]-Cycloaddition von **5**.

Für einen Vergleich der katalytischen Aktivitäten von [Cp₂TiMe₂] und den ebenfalls aktiven Hydroaminierungskatalysatoren [Cp*TiMe₃] **10**^[11] (Cp* = C₅Me₅) und [CpTi=N-*t*Bu(Cl)Py] **11**^[12] wurden auch für diese Komplexe Werte für k_{obs} bestimmt (Tabelle 1, Nr. 18, 19).^[13] Dabei zeigte sich, dass **10** bei 105 °C geringfügig weniger aktiv ist als [Cp₂TiMe₂], während der für **11** bestimmte Wert von k_{obs} annähernd auf der für [Cp₂TiMe₂] bestimmten Fit-Kurve liegt (Abbildung 2), was vermuten lässt, dass sich unter den Reaktionsbedingungen aus [Cp₂TiMe₂] und **11** die gleiche katalytisch aktive Spezies bildet.^[7] Hierbei scheint die Umwandlung von **11** in die katalytisch aktive Spezies deutlich schneller zu verlaufen als im Fall von [Cp₂TiMe₂], da für **11** zu Beginn der Reaktion keine Induktionsperiode beobachtet wurde.^[14] Die Ergebnisse machen deutlich, dass neben [Cp₂TiMe₂] auch andere relativ einfach aufgebaute Titankomplexe die Hydroaminierung von Alkinen katalysieren.^[13]

Die Ergebnisse der hier vorgestellten kinetischen Experimente belegen, dass die [Cp₂TiMe₂]-katalysierte intermolekulare Hydroaminierung von Alkinen nach dem in Schema 2 gezeigten Mechanismus verläuft. Wichtig ist, dass die katalytisch aktive Spezies **4** in einem reversiblen Gleichgewicht mit dem Dimer **8** vorliegt, das dafür verantwortlich ist, dass die Reaktionsgeschwindigkeit nicht proportional zur [Cp₂TiMe₂]-Konzentration ansteigt. Die kinetischen Daten weisen auch darauf hin, dass die Protonierung des Azatitanacyclobutens **5** langsamer verläuft als die Retro-[2+2]-Cycloaddition von **5**. Die Verhältnisse sind damit genau umgekehrt zu denen, die Bergman et al.^[7b] bei der Hydroaminierung von Allenen festgestellt haben. Insgesamt erklärt der in Schema 2 gezeigte Mechanismus auch, dass sich sterisch gehinderte Amine aufgrund besserer Lagen der Gleichgewichte zwischen den beteiligten Imidokomplexen, Imidokomplex-Dimeren und Bisamiden für die [Cp₂TiMe₂]-katalysierte Hydroaminierung von Alkinen besser eignen als sterisch wenig anspruchsvolle. Ferner konnte gezeigt werden, dass auch Mono-Cp- sowie Cp*-Titankomplexe aktive Hydroaminierungskatalysatoren sind.

Eingegangen am 13. März 2001 [Z16769]

- [1] a) R. Taube in *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds* (Hrsg.: B. Cornils, W. A. Herrmann), VCH, Weinheim, **1996**, S. 507–520; b) T. E. Müller, M. Beller, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 675–703; c) T. E. Müller, M. Beller in *Transition Metals for Organic Synthesis*, Vol. 2 (Hrsg.: M. Beller, C. Bolm), Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, S. 316–330; d) E. Haak, S. Doye, *Chem. Unserer Zeit* **1999**, *33*, 296–303.
- [2] a) P. J. Walsh, A. M. Baranger, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1708–1719; b) A. M. Baranger, P. J. Walsh, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2753–2763; c) P. L. McGrane, M. Jensen, T. Livinghouse, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5459–5460; d) P. L. McGrane, T. Livinghouse, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 1323–1324; e) P. L. McGrane, T. Livinghouse, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11485–11489; f) D. Fairfax, M. Stein, T. Livinghouse, M. Jensen, *Organometallics* **1997**, *16*, 1523–1525.

- [3] a) N. A. Petasis in *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*, Vol. 1 (Hrsg.: L. A. Paquette), Wiley, **1995**, S. 470–473; b) H. Siebeneicher, S. Doye, *J. Prakt. Chem.* **2000**, 342, 102–106.
- [4] a) E. Haak, I. Bytschkov, S. Doye, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 3584–3586; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 3389–3391; b) E. Haak, H. Siebeneicher, S. Doye, *Org. Lett.* **2000**, 2, 1935–1937.
- [5] Die kinetischen Experimente wurden mit dem Amin **2** in zehnfachem Überschuss bei $105 \pm 0.1^\circ\text{C}$ durchgeführt. Dabei wurde die Konzentration des Alkins **1** in Abhängigkeit von der Zeit gemessen. Die Reaktionszeiten lagen zwischen 10 und 96 h. Entsprechende Reaktionen unter Verwendung von 2,6-Dimethylanilin waren bei 105°C bereits in weniger als 60 min beendet.
- [6] Ergänzend wurden Experimente mit dem Alkin **1** in zehnfachem Überschuss durchgeführt, wobei die Konzentration des Amins **2** in Abhängigkeit von der Zeit gemessen wurde. Da hierbei die Reaktionsgeschwindigkeit mit fortschreitendem Umsatz immer kleiner wurde, war bewiesen, dass k_{obs} mit kleiner werdenden Konzentrationen an **2** abnimmt.
- [7] a) Aussagen über die noch am Titanatom befindlichen Liganden L^1 und L^2 lassen die durchgeführten kinetischen Untersuchungen nicht zu. b) Johnson und Berman stellten kürzlich fest, dass ein Cp-Ligand ($L^1 = \text{Cp}$) und ein Amid-Ligand ($L^2 = 4\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{NH}$) an das Titanatom gebunden sind: J. S. Johnson, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 2923–2924.
- [8] Die Herleitung von Gleichung (2) ist in den Hintergrundinformationen zu finden.
- [9] Die ermittelten Werte für die Koeffizienten in Gleichung (3) sind: $p_1 = 8.4574 \times 10^{-7} \pm 0.00087 \text{ s}^{-1}$, $p_2 = (3.775 \pm 1.06) \times 10^{-7} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-2}$, $p_3 = -2.1873 \times 10^{-5} \pm 0.000849 \text{ s}^{-1}$.
- [10] Die ermittelten Werte für die Koeffizienten in Gleichung (4) sind: $p_4 = (3.1595 \pm 0.802) \times 10^{-5} \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$, $p_5 = (3.8245 \pm 0.871) \times 10^{-9} \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-2}$.
- [11] M. Mena, P. Royo, R. Serrano, M. A. Pellinghelli, A. Tiripicchio, *Organometallics* **1989**, 8, 476–482.
- [12] a) A. J. Blake, P. E. Collier, S. C. Dunn, W.-S. Li, P. Mountford, O. V. Shishkin, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 1549–1558; b) S. C. Dunn, P. Mountford, D. A. Robson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 293–304.
- [13] Analoge Untersuchungen mit den ebenfalls aktiven Hydroaminierungskatalysatoren $[\text{CpTi}(\text{NHPH})_3]$, $[\text{Cp}_2\text{Ti}=\text{NtBuPy}]$ und $[\text{Cp}(\text{Ph}_3\text{P}=\text{N})\text{TiMe}_2]$ werden derzeit durchgeführt.
- [14] Diesem Befund zufolge liegt in Übereinstimmung mit Bergmans Ergebnissen^[7b] eine Mono-Cp-Verbindung als katalytisch aktive Spezies vor, und in der mit $[\text{Cp}_2\text{TiMe}_2]$ auftretenden Induktionsphase findet neben der Abspaltung von CH_4 auch der Austausch eines Cp-Liganden statt.

$[(\eta\text{-C}_6\text{H}_5\text{Me})\text{NbSn}_6\text{Nb}(\eta\text{-C}_6\text{H}_5\text{Me})]^{2-}$: ein Komplex mit einem metallstabilisierten cyclohexananalogen Sn_6^{12-} -Zintl-Ion**

Banu Kesanli, James Fettingner, and Bryan Eichhorn*

Unter den aus Lösungen gewonnenen gleichatomigen Zintl-Ionen des Zinns finden sich das *nido*- Sn_9^{4-} -Ion,^[1, 2] das *nido/closo*- Sn_9^{3-} -Ion^[3] und das *closo*- Sn_5^{2-} -Ion.^[4] Zu den metallstabilisierten Zintl-Ionen gehören das *closo*- Sn_6^{2-} -Ion^[5] in $[\text{Sn}_6[\text{Cr}(\text{CO})_5]_6]^{2-}$ und das *closo*- $\text{Li}_2\text{Sn}_8^{4-}$ -Ion.^[6] Diese Strukturen sind ähnlich wie Borane Elektronenmangel-Cluster und können ebenfalls mit den Wade-Regeln beschrieben werden.^[7] Ähnliche Ge- und Pb-Zintl-Ionen liegen ebenfalls in *closo*- und *nido*-Strukturen vor, die manchmal zu Dimeren oder Polymeren verknüpft sind.^[8, 9] Wenn auch die Bindungen zwischen den polyedrischen Clustern häufig Zweielektronen-Zweizentren-Bindungen (2c-2e) sind, liegen innerhalb der Cluster stets Elektronenmangelbindungen vor.

Im Unterschied dazu sind Zintl-Ionen von Elementen der 5. Hauptgruppe durch 2c-2e-Bindungen charakterisiert und weisen dadurch eine Strukturverwandtschaft zu cyclischen Kohlenwasserstoffen auf.^[10, 11] Um sie in borwasserstoffanaloge Elektronenmangel-Strukturen zu überführen, kann man an die Clusterecken Gruppen anlagern, die sich elektronisch nicht an den Bindungen des Clusters beteiligen. So ist z. B. der nortricyclanartige Sb_7^{3-} -Cluster durch Addition von $\text{Ni}(\text{CO})$ -Fragmenten in den *nido*- $[\text{Sb}_7\text{Ni}_3(\text{CO})_3]^{3-}$ -Komplex umwandbar.^[12] Umgekehrt sollte die Umwandlung von borwasserstoffartigen Zintl-Ionen von Elementen der 4. Hauptgruppe zu solchen des Cycloalkan-Typs möglich sein, indem man – rein theoretisch – zu den Cluster-Strukturen zusätzliche Elektronen hinzufügt. Da aber bei der erforderlichen Elektronenzahl die anionischen Cluster unrealistisch hohe Ladungen hätten, ist besagte Reduktion nicht durchführbar. Eine andere Möglichkeit wäre es, eine Metallkomponente zu koordinieren, die formal ihre Valenzelektronen den clusterinternen Bindungen gibt, sodass die Ladungssumme im üblichen Bereich bliebe. In diesem Beitrag wird erstmals eine derartige Umwandlung beschrieben. Ein Polystannid wird zu einem ungewöhnlichen metallstabilisierten cyclohexananartigen Sn_6^{12-} -Zintl-Ion im Komplex $[(\eta\text{-C}_6\text{H}_5\text{Me})\text{NbSn}_6\text{Nb}(\eta\text{-C}_6\text{H}_5\text{Me})]^{2-}$ umgewandelt.

$\text{Nb}(\eta\text{-C}_6\text{H}_5\text{Me})_2$ ^[13, 14] reagiert mit K_4Sn_9 in einer Ethylen-diaminlösung in Gegenwart von 2,2,2-Kryptand in zwar niedrigen, jedoch reproduzierbaren Ausbeuten zu $[(\eta\text{-C}_6\text{H}_5\text{Me})\text{NbSn}_6\text{Nb}(\eta\text{-C}_6\text{H}_5\text{Me})]^{2-}$ **1** als $[\text{K}(2,2,2\text{-crypt})]^+$

[*] Prof. B. Eichhorn, B. Kesanli, Dr. J. Fettingner
Department of Chemistry and Biochemistry
University of Maryland
College Park, MD 20742 (USA)
Fax: (+1) 301-314-9121
E-mail: b_eichhorn@umail.umd.edu

[**] Diese Arbeit wurde unterstützt vom Petroleum Research Fund der American Chemical Society und von der National Science Foundation. Wir danken Dr. John Watkin, Dr. David Clark, Dr. Steve Grumbine und Donna Gardner für die Möglichkeit, den Metaldampf-Synthesereaktor an der LANL zu nutzen, und für ihre freundliche Unterstützung dabei. Unser Dank gilt ebenfalls Dr. Yiu Fai Lam für die Hilfe bei den ^{119}Sn -NMR-Messungen.