

Einbau der β -Aminosäure β -Homoglutamin^[10] (β) in Position 34 nur ein inaktives Peptid (**15**) erhalten werden. Demnach werden die am Y_1 -Rezeptor beobachteten Affinitäten nur durch Substitutionen mit den konformativ eingeschränkten (Δ)- β -ACC-Derivaten in Position 34 oder in Kombination mit einem gleichartig konfigurierten β -ACC-Rest in Position 32 hervorgerufen.

Für das unsubstituierte C-terminale Fragment konnte in Konformationsstudien mittels CD-Spektroskopie das typische Spektrum eines zufällig angeordneten Peptids in Phosphatpuffer beobachtet werden. In Gegenwart eines helixfördernden Zusatzes wie 2,2,2-Trifluorethanol (TFE) wurde für dasselbe Peptid erwartungsgemäß ein hoher α -helicaler Anteil gefunden, während sich die β -ACC enthaltenden Analoga vollständig anders verhalten (Abbildung 1). So konnte bereits ein höherer Anteil an strukturiertem Peptid, ersichtlich an einem Minimum um 206 nm, in Phosphatpuffer beobachtet werden. Weiterhin wurde eine deutlich geringere Neigung zur Bildung einer α -Helix in Gegenwart von TFE gefunden, wie anhand der $\Delta[\theta]_R$ -Werte in Tabelle 1 zu sehen ist. Dazu wurden die $\Delta[\theta]_R$ -Werte bei 222 nm ermittelt, indem die in Gegenwart von TFE erhaltenen $[\theta]_R$ -Werte von den in Pufferlösung erhaltenen Werten subtrahiert wurden. Aus diesen Studien kann geschlossen werden, dass β -ACC-Substitutionen definierte Peptidrückgrat-Konformationen stabilisieren und dadurch die Tendenz zur Bildung einer α -Helix in helixfördernden Umgebungen wie TFE oder Membranen signifikant reduzieren.

Somit sind die β -ACC-disubstituierten und verkürzten NPY-Analoga **8** und **10** die am stärksten rigidisierten Peptide, die aber immer noch die strukturellen Anforderungen für biologische Aktivität am Y_1 -Rezeptor aufweisen. Dies konnte bei verkürzten Peptiden bisher weder durch natürliche Aminosäuren noch durch analoge β -Aminosäuren erreicht werden. Diese Peptide sind daher bestens für weitere strukturelle Untersuchungen und für die Entwicklung neuer Leitstrukturen in der pharmazeutischen Industrie geeignet. Gegenwärtig versuchen wir, weitere Einblicke in die am Y_1 -Rezeptor aktive Peptidstruktur zu erhalten und den Einfluss der Cyclopropanring-Konfiguration auf die Sekundärstruktur aufzuklären. Wir konnten also zeigen, dass sich Substitutionen mit β -ACC-Derivaten für eine Rigidisierung von Peptiden als sehr nützlich erweisen können. Zukünftig sollten durch die Ausweitung dieses Konzepts auf andere Systeme neue Typen von Peptidmimetika erhalten werden können.

Eingegangen am 5. Juli 2002 [Z19670]

- [1] a) C. Cabrele, A. G. Beck-Sickinger, *J. Pept. Sci.* **2000**, 6, 97–122; b) A. Inui, *Trends Pharmacol. Sci.* **1999**, 20, 43–46.
[2] a) J. Fuhlendorff, U. Gether, L. Aakerlund, N. Langeland-Johansen, H. Thøgersen, S. G. Melberg, U. Bang Olsen, O. Thastrup, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1990**, 87, 182–186; b) C. Gerald, M. W. Walker, L. Criscione, E. L. Gustafson, C. Batzl-Hartmann, K. E. Smith, P. Vaysse, M. M. Durkin, T. M. Laz, D. L. Linemeyer, A. O. Schaffhauser, S. Whitebread, K. G. Hofbauer, R. I. Taber, T. A. Branchek, R. L. Weinshank, *Nature* **1996**, 382, 168–171.

- [3] C. Cabrele, M. Langer, R. Bader, H. A. Wieland, H. N. Doods, O. Zerbe, A. Beck-Sickinger, *J. Biol. Chem.* **2000**, 275, 36043–36048.
[4] A. Khiat, M. Labelle, Y. Boulanger, *J. Pept. Res.* **1998**, 51, 317–322.
[5] a) C. Bubert, C. Cabrele, O. Reiser, *Synlett* **1997**, 827–829; b) C. Zorn, F. Gnad, S. Salmen, T. Herpin, O. Reiser, *Tetrahedron Lett.* **2001**, 42, 7049–7053.
[6] R. Beumer, C. Bubert, C. Cabrele, O. Vielhauer, M. Pietzsch, O. Reiser, *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 8960–8969.
[7] TBTU = 1*H*-Benzotriazolium-1-[bis(dimethylamino)methylen]-tetrafluoroborat-3-oxid; 1 Äquivalent des β -ACC enthaltenden Dipeptids, 1.5 Äquivalente TBTU, 3 Äquivalente *N,N*-Diisopropylethylamin in 0.5 M *N*-Hydroxybenzotriazol in *N,N*-Dimethylformamid; Reaktionszeit 1 h; Doppelkupplungen.
[8] B. Rist, O. Zerbe, N. Ingenhoven, L. Scapozza, C. Peers, P. F. T. Vaughan, R. L. McDonald, H. A. Wieland, A. G. Beck-Sickinger, *FEBS Lett.* **1996**, 394, 169–173.
[9] Y. Takebayashi, H. Koga, J. Togami, A. Inui, H. Kurihara, K. Koshiya, T. Furuya, A. Tanaka, K. Murase, *J. Pept. Res.* **2000**, 56, 409–415.
[10] A. Müller, C. Vogt, N. Sewald, *Synthesis* **1998**, 837–841.

Borylen-Halbsandwichkomplexe

$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_3\text{V}=\text{B}=\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$: ein Halbsandwichkomplex mit einem terminalen Borylenliganden**

Holger Braunschweig,* Miriam Colling,
Chunhua Hu und Krzysztof Radacki

Professor Thomas P. Fehlner zum 65. Geburtstag gewidmet

Im Unterschied zur recht gut entwickelten Chemie der verbrückten Borylenkomplexe $\text{L}_x\text{M-B(R)-ML}_x^{[1]}$ sind Komplexe mit terminalen Borylenliganden $\text{L}_x\text{M}=\text{B-R}$ immer noch äußerst selten und auf fünf strukturell gesicherte Verbindungen beschränkt,^[2] von denen allerdings zwei Bor in höheren

[*] Prof. Dr. H. Braunschweig,* Dr. K. Radacki
Department of Chemistry
Imperial College
London SW7 2AY (UK)
E-mail: h.braunschweig@mail.uni-wuerzburg.de
Dr. M. Colling, Dr. C. Hu
Institut für Anorganische Chemie
Technische Hochschule Aachen
52056 Aachen (Deutschland)

[*] Neue Adresse:
Institut für Anorganische Chemie
Universität Würzburg
Am Hubland, 97074 Würzburg (Deutschland)
Fax: (+49) 931-888-4623

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, der EPSRC und der Royal Society finanziell unterstützt. Wir danken dem Rechenzentrum der RWTH Aachen für die großzügige Überlassung von Rechenzeit.

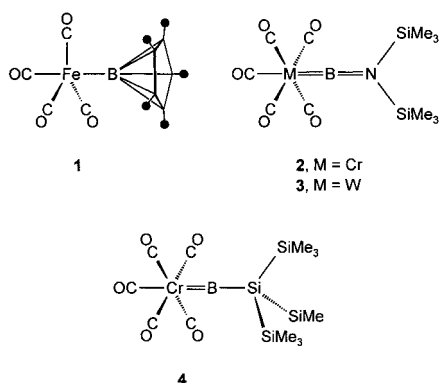
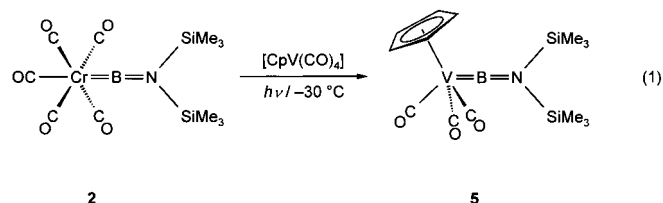


Abbildung 1. Strukturell gesicherte, über Salzeliminierungsreaktionen erhaltene Komplexe mit terminalen Borylenliganden.

Koordinationszahlen als zwei aufweisen.^[3] Die meisten dieser Komplexe (Abbildung 1) wurden durch Salzeliminierungsreaktionen ausgehend von dianionischen Carbonylmetallaten und Dihalogenboranen erhalten. Wenngleich diese Synthesemethode anfänglich erfolgversprechend war und zahlreiche dianionische Übergangsmetallkomplexe und entsprechende Syntheseäquivalente zur Verfügung stehen, scheint der Ansatz auf die Verwendung der homoleptischen Carbonylmetallate $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ und $\text{Na}_2[\text{M}(\text{CO})_5]$ (M = Cr, W) beschränkt zu sein.^[4] Somit waren bislang keine Komplexe zugänglich, die einen terminalen Borylenliganden und einen anderen Liganden außer CO enthalten, wenngleich solche Verbindungen mit mehreren unterschiedlichen Liganden von großem Interesse sind.^[5]

Kürzlich berichteten wir über den photochemisch induzierten intermetallischen Borylentransfer als eine neuartige und möglicherweise nützliche Synthesemethode für sowohl verbrückte Komplexe als auch für solche mit terminalen Borylenliganden.^[2b] Für den letztgenannten Fall bildete dieser Weg jedoch lediglich eine Alternative zur Synthese des Chromkomplexes $[(\text{OC})_5\text{Cr}=\text{B}=\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$, den wir zuvor bereits durch konventionelle Salzeliminierung erhalten hatten.^[2a] Durch Borylentransfer konnten wir jetzt mit $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_3\text{V}=\text{B}=\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**5**) den ersten Halbsandwichkomplex mit einem terminalen Borylenliganden erhalten und vollständig charakterisieren.

5 wurde durch Bestrahlung von $[(\text{OC})_5\text{Cr}=\text{B}=\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**2**) in Gegenwart von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{V}(\text{CO})_4]$ bei -30°C in Toluol gemäß Gleichung 1 gebildet und durch fraktionierende



Kristallisation (42 % Ausbeute) in Form dunkelgelber Kristalle erhalten. Der Komplex ist gut löslich in allen gängigen aliphatischen und aromatischen Lösungsmitteln und erweist sich als nur mäßig luft- und feuchtigkeitsempfindlich.

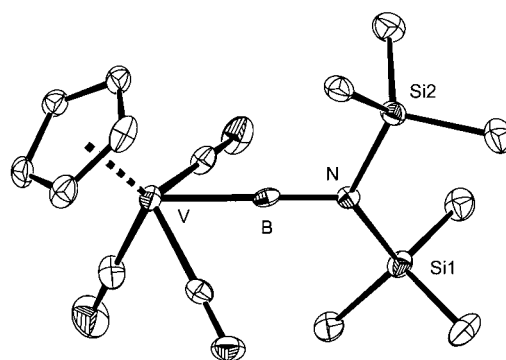


Abbildung 2. Struktur von **5** im Kristall; ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: V-B 1.959(6), B-N 1.378(7); V-B-N 177.9(4).

Einkristalle von **5**, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren, wurden aus einer Hexanlösung bei -80°C erhalten. Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/c$, und das Molekül hat im Feststoff eine Struktur mit annähernd C_s -Symmetrie (Abbildung 2).^[6] Die Verzerrung der Symmetrie ist durch die Drehung der planaren B-N-Si1-Si2-Einheit um 12° in Bezug auf die Ebene bedingt, die durch Cp_m (den Mittelpunkt des Cp-Rings), eine Carbonylgruppe, Vanadium und Bor aufgespannt wird. Die Geometrie der Metall-B-N-Einheit, insbesondere ihre lineare Anordnung (V-B-N $177.9(4)^\circ$) sowie der kleine B-N-Abstand von lediglich $1.378(7)$ Å, entspricht der Geometrie in den verwandten Chrom- bzw. Wolframkomplexen **2** und **3**.^[2a,b] Der V-B-Abstand ist mit $1.959(6)$ Å dem Cr-B-Abstand von 1.996 Å in **2** sehr ähnlich und deutlich kürzer als die V-C-Doppelbindung in verwandten Carbenkomplexen vom Typ $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_3\text{V}=\text{C}(\text{OR})\text{R}]$.^[7] Die V-Cp_m- und V-CO-Abstände sind unauffällig und liegen im Bereich entsprechender Werte von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{V}(\text{CO})_4]$ sowie den genannten Carbenkomplexen.^[8] Es sollte erwähnt werden, dass **5** das erste Beispiel für eine Verbindung mit einer klassischen, d.h. elektronenpräzisen Bindung zwischen Vanadium und Bor ist. Frühere Berichte über kovalente V-B-Wechselwirkungen waren auf Vanadacarbaborane und somit nichtklassische, d.h. elektronenarme Bindungen beschränkt. Entsprechende V-B-Abstände in diesen Metallaboranen liegen wegen der größeren Koordinationszahlen beider Atome bei wesentlich höheren Werten zwischen 2.248 und 2.442 Å.^[9]

Eine weitere Untersuchung der strukturellen Daten ergab unerwartet kleine B-C-Abstände von lediglich $1.997(8)$ und $2.037(8)$ Å zu den der Borylengruppe benachbarten CO-Liganden. Die Linearität dieser drei Liganden sowie die unauffälligen V-C-, C-O- und B-N-Abstände liefern jedoch keinen Hinweis auf eine bindende Wechselwirkung. Das gleiche gilt für die ^{13}C - und ^{11}B -NMR-Verschiebungen in Lösung. Außerdem liefern DFT-Rechnungen (siehe unten) keine Anhaltspunkte für 2c2e-Bindungen zwischen den Bor- und Kohlenstoffatomen. Die beobachtete Annäherung dieser Liganden dürfte deshalb ausschließlich auf sterische Gründe zurückzuführen sein.

Die Struktur von **5** in Lösung leitet sich aus den IR- und NMR-Spektren ab. Die drei CO-Streckschwingungsfrequen-

zen bei 1984, 1884 und 1842 cm^{-1} sind gegenüber den Werten verwandter Carbenkomplexe wie $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_3\text{V}=\text{C}(\text{NMe}_2)\text{H}]^{[10]}$ leicht zu höheren Wellenzahlen verschoben und weisen somit auf eine ähnliche Bindungssituation bezüglich der Vanadium-Element- π -Rückbindung hin. Das deutlich entschirmte ^{11}B -NMR-Signal bei $\delta = 98.3$ ppm entspricht den Signalen der verwandten (Aminoborylen)komplexe **2** und **3** bei $\delta = 92.3$ bzw. 86.6 ppm. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren zeigen bis -80°C lediglich einfache Signalsätze für die $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}$ -Einheit, was entweder für eine vertikale Anordnung des Aminoborylenliganden oder eine sehr kleine Rotationsbarriere spricht. Entsprechende Untersuchungen am verwandten kationischen Carbenkomplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)\text{Fe}=\text{CH}_2][\text{AsF}_6]$ (**6**) ergaben eine überraschend niedrige Rotationsbarriere von nur 45 kJ mol^{-1} für den Methylenliganden. Dieser Wert ist jedoch nicht gleichbedeutend mit einer schwachen Metall-Kohlenstoff-Doppelbindung, sondern deutet lediglich auf einen geringen Energieunterschied zwischen der horizontalen und vertikalen Anordnung der CH_2 -Gruppe hin.^[11]

Um diesen Sachverhalt näher zu untersuchen, wurden DFT-Rechnungen für **5** und die entsprechende Stammverbindung $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_3\text{V}=\text{B}=\text{NH}_2]$ (**7**) ausgeführt.^[12] Die für **5** berechnete Minimumstruktur entspricht der beobachteten Struktur im Kristall. Vor allem die Verdrehung der B-N-Si1-Si2-Einheit um 12° und die damit verbundene leichte Abweichung von der C_2 -Symmetrie wurden exakt reproduziert. Die horizontale Ausrichtung des Aminoborylenliganden führte zu einer Geometrie, die um ca. 19 kJ mol^{-1} energiereicher ist. Die Atomabstände in der berechneten Struktur lagen ca. 1–5 pm über denen im Kristall, was dem erwarteten Trend beim Vergleich von Bindungslängen in der Gasphase und im Feststoff entspricht. Die chemischen Verschiebungen wurden mit GIAO berechnet und stimmen ebenfalls sehr gut mit den experimentellen Befunden überein (Tabelle 1). Für die Stammverbindung **7** belegen die Rechnungen eine Minimumstruktur mit horizontaler Anordnung des Aminoborylenliganden. Die Rotation der BNH_2 -Einheit in neun aufeinander folgenden Schritten von jeweils 10° führt zu einer linearen, aber geringen Zunahme der Energie. Die resultierende Geometrie mit einem vertikal ausgerichteten Borylenliganden entspricht einen Übergangszustand auf der Energiehyperfläche, der ca. 9 kJ mol^{-1} über dem Grundzustand liegt. Die bevorzugte Geometrie von **5**, die leicht von der vertikalen Anordnung des $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NB}$ -Liganden abweicht, kann durch den erhöhten sterischen Anspruch der

Me_3Si -Gruppen erklärt werden. Untersuchungen mit Molecular Modeling belegten, dass die Atomabstände speziell zwischen den CO- und Me-Gruppen im Falle einer horizontalen Anordnung einen Minimalwert erreichen.^[13]

Man kann davon ausgehen, dass der $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NB}$ -Ligand in Lösung wegen des geringen Energieunterschieds von lediglich 19 kJ mol^{-1} zwischen horizontaler und vertikaler Ausrichtung selbst bei tiefen Temperaturen frei rotiert. Dieser Energieunterschied ist noch deutlich geringer als der der kationischen Carbenkomplexe, deutet aber nicht unmittelbar auf eine schwache π -Rückbindung hin. Eine Untersuchung der Molekülorbitale zeigte, dass die $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_3\text{V}]$ -Einheit ein a'' -symmetrisches HOMO und senkrecht dazu ein a' -symmetrisches HOMO-1 aufweist. Dieser Satz besetzter, metallähnlicher Orbitale kann eine Rückbindung mit einem orthogonalen Satz unbesetzter Orbitale (LUMO und LUMO+1) gleicher Symmetrie des Aminoborylenliganden ausbilden. Im Fall von **5** und **7** unterscheiden sich die berechneten V-B-Abstände für die horizontale und vertikale Ausrichtung des Borylenliganden um weniger als 1.5 pm, was auf eine ähnliche π -Bindungssituation in beiden Orientierungen hindeutet.

Experimentelles

5: Eine Lösung von 0.37 g (1.02 mmol) **2** und 0.46 g (2.04 mmol, 100 % Überschuss) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{V}(\text{CO})_4]$ in 100 mL Toluol wurde 10 h bei -30°C mit einer Hg-Hochdrucklampe (Heraeus TQ150) bestrahlt. Nach vier Tagen wurde die gelb-grüne Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmt, und alle flüchtigen Bestandteile wurden im Hochvakuum entfernt. Der erhaltene Rückstand wurde in 40 mL Hexan gelöst, die Lösung abfiltriert und der Rückstand mit Hexan (10 mL) gewaschen. Die vereinigten gelb-grünen Filtrate wurden im Hochvakuum auf 20 mL eingeengt ($0^\circ\text{C}/0.001$ Torr) und bei -80°C aufbewahrt. Die erste feste Fraktion, die isoliert wurde, enthielt nichtumgesetztes **2** und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{V}(\text{CO})_4]$. Die verbliebene Lösung wurde auf 10 mL eingeengt, und nach weiteren vier Tagen bei -80°C wurde 0.16 g **5** (0.43 mmol, 42.2 %) in Form gelb-brauner Nadeln isoliert.

Alle NMR-Spektren wurden in $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ bei 25°C aufgenommen. ^1H -NMR (500 MHz, TMS): $\delta = 0.21$ (s, 18H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 4.66 ppm (s, 5H; C_5H_5); ^{11}B -NMR (160 MHz, $\text{Et}_2\text{O}-\text{BF}_3$): $\delta = 98.3$ ppm (br. s); ^{13}C -NMR (126 MHz, TMS): $\delta = 2.23$ ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 91.01 (C_5H_5), 211.47 ppm (CO); IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1984, 1884, 1842$ cm^{-1} (CO); MS: m/z (%): 371 (9) [M^+], 343 (1) [$\text{M}^+ - \text{CO}$], 315 (10) [$\text{M}^+ - 2\text{CO}$], 287 (100) [$\text{M}^+ - 3\text{CO}$], 116 (62) [CpV], 98 (7) [$\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2$], 73 (6) [SiMe_3]; Elementaranalyse ber. (%) für $\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{BNVO}_3\text{Si}_2$: C 45.29, H 6.24, N 3.77; gef.: C 44.89; H 6.15, N 3.89.

Eingegangen am 22. Juli 2002 [Z19795]

Tabelle 1: Ausgewählte spektroskopische und strukturelle Daten von **5** und **7**.

	5 ^[a]	5 ^[b]	5 ^[b]	7 ^[b]	7 ^[b]
Si-N-V-Cp _m [°]	12.2	12.3	90	0.0	90.0
B-V [Å]	1.959(6)	1.967	1.990	1.939	1.925
B-N [Å]	1.378(7)	1.382	1.378	1.385	1.383
V-B-N [°]	177.9(4)	177.1	175.6	177.5	179.7
$\delta(^1\text{H}_{\text{Me}})$ [ppm]	0.21	0.43	0.49	–	–
$\delta(^1\text{H}_{\text{Cp}})$ [ppm]	4.66	4.69	4.72	5.03	5.27
$\delta(^{11}\text{B})$ [ppm]	98.3	93.1	106.5	92.7	95.1

[a] Gemessene Werte. [b] Berechnete Werte.

- [1] a) H. Braunschweig, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1882; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1786; b) H. Braunschweig, M. Colling, J. Organomet. Chem. **2000**, *614*, 18; c) H. Braunschweig, M. Colling, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *223*, 1; d) H. Braunschweig in *Inorganic Chemical Highlights* (Hrsg.: G. Meyer, D. Naumann, L. Wesemann), Wiley-VCH, Weinheim, New York, **2001**, S. 213; H. Braunschweig, M. Colling, *Eur. J. Inorg. Chem.*, im Druck.
- [2] a) H. Braunschweig, C. Kollann, U. Englert, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3355–3357; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3179–3180; b) H. Braunschweig, M. Colling, C. Kollann, H.-G. Stammer, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, Nr. 2

- Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2298–2300; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2229–2231; c) H. Braunschweig, M. Colling, C. Kollann, K. Merz, K. Radacki, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4327–4329; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4198–4200.
- [3] a) A. H. Cowley, V. Lomeli, A. Voigt, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6401–6402; b) G. J. Irvine, C. E. F. Rickard, W. R. Roper, A. Williamson, L. J. Wright, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 978–980; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 948–950.
- [4] a) U. Schubert, U. Kirchgässner, J. Grönen, H. Piana, *Polyhedron* **1989**, *8*, 1589–1593, zit. Lit.; b) E. Colomer, R. P. Corriu, C. Marzin, A. Vioux, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 368–373.
- [5] B. Wrackmeyer, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 817–819; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 771–773.
- [6] Kristallstrukturuntersuchung (5): $C_{14}H_{23}BNVO_3Si_2$, $Mo_{K\alpha}$ -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, Graphit-Monochromator), $T = 213(2) \text{ K}$, $0.48 \times 0.16 \times 0.04 \text{ mm}$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$; $a = 14.7166(19)$, $b = 10.4320(14)$, $c = 12.448(2) \text{ \AA}$, $\beta = 96.154(14)^\circ$, $V = 1900.1(5) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.298 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(Mo_{K\alpha}) = 6.57 \text{ cm}^{-1}$, $F(000) = 776$, gemessene Reflexe ($2.40^\circ < \theta < 26.01^\circ$), 3711 unabhängige Reflexe mit $I > \sigma(I)$, 199 Variablen. Die Intensitäten wurden mit einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer gemessen. Gitterparameter und Orientierungsmatrizen wurden aus 25 zentrierten Reflexen erhalten. Die Daten wurden über die $\omega/2\theta$ -Scan-Methode erhalten und mit SDP verarbeitet.^[14] Empirische Absorptionskorrekturen wurde bei ψ -Scans angewendet. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und mit SHELXTL verfeinert.^[15] Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, Wasserstoffatome in optimierte Positionen eingeführt (C-H = 0.98 \AA) und mit $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.3 U_{\text{eq}}(\text{nicht-H})$ als „reitend“ mitgeführt. $R1$ ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0675, $wR2$ (alle Daten) = 0.1040; GOF = 0.901. CCDC-190135 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos über www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html erhältlich (oder können bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ; Fax: (+44) 1223-336-033; oder deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [7] Es sollte erwähnt werden, dass die recht lange V-C-Bindung auf die Beteiligung einer Acylmetallat-Resonanzstruktur zurückgeführt wird: G. Erker, R. Pfaff, C. Krüger, S. Werner, *Organometallics* **1991**, *10*, 3559–3568.
- [8] J. B. Wilford, A. Whitla, H. M. Powell, *J. Organomet. Chem.* **1967**, *8*, 495–501.
- [9] a) R. G. Swisher, E. Sinn, A. Brewer, R. N. Grimes, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 2079–2080; b) R. G. Swisher, E. Sinn, R. N. Grimes, *Organometallics* **1984**, *3*, 599–605; c) M. D. Wasczak, Y. Wang, A. Garg, W. E. Geiger, S. O. Kang, P. J. Carroll, L. G. Sneddon, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2783–2790.
- [10] A. J. Hartshorn, M. F. Lappert, K. Turner, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1978**, 348–356.
- [11] W. B. Studebaker, M. Brookhart, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *310*, C39–C41.
- [12] a) Alle SCF-Rechnungen wurden mit dem Programmpaket Gaussian98 auf einem Cluster von Workstations durchgeführt. Die Gesamtenergien E_0 und ZPVE (in Hartree, in Klammern) wurden auf dem B3LYP-Niveau mit 6-31G(d,p)-Basissätzen für Nichtmetallatome sowie mit CEP-31G- [A] oder Wachters-Basissätzen [B] für Vanadium ausgeführt. 7: vertikal: –685.757456 (0.140239) [A], –1558.431046 (0.140252) [B], horizontal: –685.7539332 (0.139742) [A], –1558.427663 (0.139547) [B]; 5: vertikal: –1503.172561 (0.345511) [A], horizontal: –1503.165131 (0.34605) [A]. Gaussian98 (Revision A.11), 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, A. G. Baboul, 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, **2001**; b) A. J. H. Wachters, *J. Chem. Phys.* **1970**, *52*, 1033–1036; c) A. J. H. Wachters, IBM Technol. Rep. RJ584, **1969**; d) W. Bauschlicher, Jr., S. R. Langhoff, L. A. Barnes, *J. Chem. Phys.* **1989**, *91*, 2399–2411; e) die Basissätze wurden von der Extensible Computational Chemistry Environment Basis Set Database, Version 5/22/02, erhalten (entwickelt und vertrieben vom Environmental and Molecular Sciences Laboratory, Richland, WA, finanziert vom US Department of Energy).
- [13] Zum Verständnis der unterschiedlichen sterischen Ansprüche des horizontal und vertikal angeordneten Borylenliganden wurde eine „ ϕ - ψ “-Suche ausgeführt. Dabei wurden die Diederwinkel H-C-Si-N, C-Si-N-B und C-Cp_m-V-B in 5°-Schritten über einen Bereich von 120° oder 72° (im Fall von C-Cp_m-V-B) verändert und so die Abstände zwischen den endständigen Atomen der verschiedenen Gruppen, d.h. Cp, Me und CO, bestimmt. Für die Geometrien mit den kleinsten Abständen wurde die Suche in 2°-Schritten über Bereiche von $\pm 60^\circ$ oder $\pm 36^\circ$ wiederholt. Folgende Abstände [\AA] wurden ermittelt: vertikal: Cp-Me 1.633 (kleinster Abstand), 2.412 (mittlerer Abstand), CO-Me 1.652 (kleinster Abstand), 2.308 (mittlerer Abstand); horizontal: Cp-Me 1.959 (kleinster Abstand), 2.887 (mittlerer Abstand), CO-Me 1.214 (kleinster Abstand), 1.926 (mittlerer Abstand). Während die Cp-Me-Abstände bei horizontaler Ausrichtung ähnlich oder sogar etwas größer sind, sind die CO-Me-Abstände wesentlich kleiner. Wenngleich diese Ergebnisse rein qualitativer Natur sind, liefern sie deutliche Hinweise, dass die horizontale Ausrichtung sterisch weniger günstig ist.
- [14] C. K. Fair, MolEN, An Interactive Intelligent System for Crystal Structure Analysis, Enraf-Nonius, Delft, Niederlande, **1990**.
- [15] G. M. Sheldrick, Program Package SHELXTL, Version 5.1. Bruker Analytical X-ray Systems, Inc., Madison, WI, **1998**.