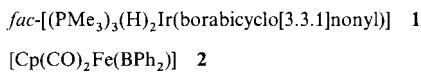


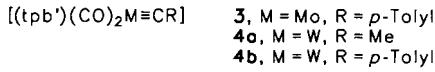
Synthese von Borylmetallkomplexen mit zusätzlicher agostischer Stabilisierung durch Hydroborierung von Fischer-Carbinkomplexen**

Hubert Wadebold,* Ulrich Arnold und Hans Pritzkow
Professor Walter Siebert zum 60. Geburtstag gewidmet

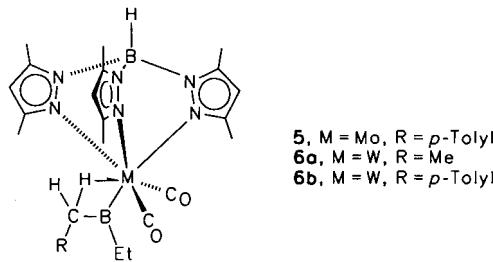
Nach einer langen Pause^[1, 2] haben Borylübergangsmetallkomplexe in den letzten Jahren wieder großes Interesse gefunden.^[3–7] Dies hängt vor allem mit ihrer Bedeutung als Intermediate bei der durch Metallkomplexe katalysierten Hydroborierung^[8] zusammen. Borylgruppen sollten zur Bildung von Element-Metall-Mehrfachbindungen befähigt sein. Übergangsmetall → Bor- π -Rückbindungsanteile wurden zwar schon in frühen Arbeiten vermutet,^[9] schienen aber eher von untergeordneter Bedeutung.^[2–7] Nahezu alle bisher strukturanalytisch untersuchten Borylmetallkomplexe haben am Boratom Heterosubstituenten (OR, NR₂) mit π -Donoreigenschaften. Deshalb ist eine mögliche M → B-Rückbindung durch die dominierende π -Wechselwirkung zwischen Bor- und Heteroatom maskiert. Bei den beiden einzigen uns bekannten Metallkomplexen mit Diorganoborylliganden, **1**^[4a] und **2**,^[5a] wurden schwache M-B- π -Bindungsanteile diskutiert, die sich allerdings nicht in einer Verkürzung dieser Bindungen äußern.



Bei unseren Untersuchungen zur Hydroborierung von Metall-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen^[10] haben wir nun die ersten niedervalenten Metallkomplexe mit Dialkylborylliganden synthetisiert. Die Fischer-Carbinkomplexe **3** und **4** [tpb' =



Tris(3,5-dimethylpyrazol-1-yl)hydroborat)] reagieren bei Raumtemperatur (R = Me) bzw. 60 °C (R = *p*-Tolyl) glatt mit dem Hydroborierungsreagens „Et₂BH“.^[11] Die IR- und NMR-Spektren der in 65–85% Ausbeute isolierten Produkte **5** und **6**



(Tabelle 1) zeigen das Vorhandensein von (tpb')(CO)₂M-Fragmenten (zwei ν_{CO} -Banden, zwei Sätze von ¹H- und ¹³C-NMR-Signalen für die drei Pyrazolylringe im Intensitätsverhältnis 2:1). In den ¹¹B-NMR-Spektren tritt neben dem Signal des

[*] Priv.-Doz. Dr. H. Wadebold, Dipl.-Chem. U. Arnold, Dr. H. Pritzkow
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-69120 Heidelberg
Telefax: Int. + 6221/544197
E-mail: bu9@ix.urz.uni-heidelberg.de

[**] Diese Arbeit wurde vom Sonderforschungsbereich 247 der Universität Heidelberg und vom Fonds der chemischen Industrie gefördert. H. W. dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ein Heisenberg-Stipendium.

Tabelle 1. Spektroskopische Daten der Verbindungen **5** und **6**.

¹H-NMR (200 MHz, in C₆D₆, δ [J_{H,H}/Hz]): **5**: 1.54[8] (t, 3 H, CH₂CH₃), 1.99 (s, 6 H, tpb'-CH₃), 2.05 (s, 3 H, tpb'-CH₃), 2.07 (s, 3 H, tpb'-CH₃), 2.11 (s, 6 H, tpb'-CH₃), 2.33[8] (q, 2 H, CH₂CH₃), 2.41 (s, 2 H, CH₂-*p*-Tolyl), 2.71 (s, 3 H, Me-4), 5.41 (s, 1 H, tpb'-CH), 5.48 (s, 2 H, tpb'-CH), 6.87[8]/7.11[8] (AA'BB'-System, 4 H, C₆H₄). **6a**: 1.03[7] (q, 2 H, CH₂CH₃), 1.28[8] (t, 3 H, CH₂CH₃), 1.44[7] (t, 3 H, CH₂CH₃), 1.92[8] (q, 2 H, CH₂CH₃), 2.27 (s, 6 H, tpb'-CH₃), 2.34 (s, 3 H, tpb'-CH₃), 2.40 (s, 6 H, tpb'-CH₃), 2.50 (s, 3 H, tpb'-CH₃), 5.87 (s, 1 H, tpb'-CH), 5.93 (s, 2 H, tpb'-CH). **6b**: 1.27[8] (t, 3 H, CH₂CH₃), 1.97 (s, 6 H, tpb'-CH₃), 2.00[8] (q, 2 H, CH₂CH₃), 2.32 (s, 3 H, Me-4), 2.36 (s, 3 H, tpb'-CH₃), 2.42 (s, 6 H, tpb'-CH₃), 2.56 (s, 3 H, tpb'-CH₃), 2.65 (s, 2 H, CH₂-*p*-Tolyl), 5.89 (s, 2 H, tpb'-CH), 5.90 (s, 1 H, tpb'-CH), 7.05[8]/7.11[8] (AA'BB'-System, 4 H, C₆H₄)

¹³C{¹H}-NMR (in CD₂Cl₂, δ): **5**: -11.0 (br, BCH₂-*p*-Tolyl), 9.2 (CH₂CH₃), 12.6, 13.1, 14.4, 14.9 (tpb'-CH₃), 20.1 (br, BCH₂CH₃), 20.7 (Me-4), 106.8, 107.2 (tpb'-CH), 128.9, 130.6 (CH [C₆H₄]), 135.5, 136.3, 145.4, 145.5, 152.0, 153.6 (C [C₆H₄, tpb'-CCH₃]), 221.8 (CO). **6a**: -30.2 (br, BCH₂CH₃), 9.4 (CH₂CH₃), 12.7, 13.2, 15.2, 15.6 (tpb'-CH₃), 15.9 (CH₂CH₃), 19.0 (br, BCH₂CH₃), 107.4 (tpb'-CH), 145.2, 145.6, 152.6, 154.3 (tpb'-CCH₃), 216.7 (CO). **6b**: -14.8 (br, BCH₂-*p*-Tolyl), 9.4 (CH₂CH₃), 12.5, 13.0, 14.5, 15.2 (tpb'-CH₃), 19.3 (br, BCH₂CH₃), 20.6 (Me-4), 106.7, 106.9 (tpb'-CH), 128.5, 130.2 (CH [C₆H₄]), 135.2, 136.3, 145.0, 145.3, 152.0, 153.5 (C [C₆H₄, tpb'-CCH₃]), 216.4 (CO)

¹¹B{¹H}-NMR (in CD₂Cl₂, δ): **5**: -9.3 (tpb'-BH), 76 (br, MoB). **6a**: -9.3 (tpb'-BH), 77 (br, WB). **6b**: -9.3 (tpb'-BH), 78 (br, WB)

IR (ν in cm⁻¹, in Toluol): **5**: 1908, 1830; **6a**: 1893, 1814; **6b**: 1896, 1817

tpb'-Liganden ein Tieffeldsignal ($\delta \approx 77$) auf, das im Bereich der Signale von Triorganoboranen^[12] liegt.

Nach der Röntgenstrukturanalyse^[13, 14] liegt in **6b** ein Ethyl(*p*-tolylmethyl)borylligand vor, der außer über die M-B-Bindung noch über eine agostische Wechselwirkung der benzylichen Methylenegruppe an das Wolframatom gebunden ist (Abb. 1). Wegen der Ähnlichkeit der IR- und NMR-Spektren

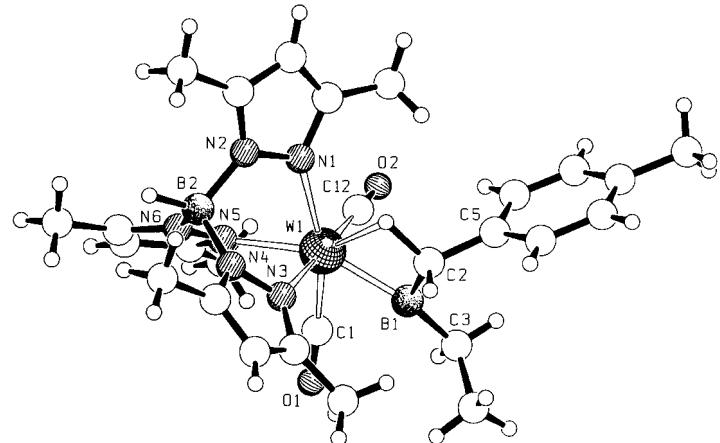
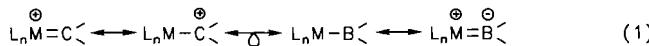


Abb. 1. Molekülstruktur von **6b** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: W1-N1 2.240(9), W1-N3 2.251(9), W1-N5 2.185(8), W1-C1 1.90(1), W1-C12 1.96(1), C1-O1 1.21(1), C12-O2 1.16(1), B1-C2 1.64(2), B1-C3 1.58(2), C2-C5 1.51(1), C2-B1-C3 121(1), C2-B1-W1 81.9(7), C3-B1-W1 157.0(9), W1-C1 176.1(8), W1-C12-O2 178.1(9).

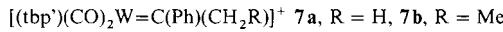
nehmen wir für **5** und **6a** ebenfalls diese Grundstruktur an. Die W-B-Bindung in **6b** ist mit 2.07(1) Å kürzer als alle bisher bekannten W-B-Bindungen;^[15] vergleichbare Borylkomplexe mit heterosubstituierten Borylliganden haben erheblich längere W-B-Bindungen ([Cp₂W(H)(BCat)] 2.190(7) Å, ^[5c] [Cp₂W(BCat)₂] 2.19(1) und 2.23(1) Å, ^[5d] BCat = Catecholboryl; [Cp(CO)₂W-{B(NMe₂)₂B(NMe₂)Cl}]) 2.370(8) Å^[17]). Der relativ kleine Abstand W1-C2 (2.45(1) Å) und der spitze Winkel W1-B1-C2 [81.9(7)°] sind charakteristisch für eine β -agostische Wechselwirkung.

Während die $^1\text{H-NMR}$ -Signale der agostischen Methylengruppen nicht anomal verschoben sind (Singulets bei $\delta = 2.41$ (**5**), 2.65 (**6b**) bzw. Quartett bei $\delta = 1.03$ (**6a**)), geben sich diese Gruppen durch $^{13}\text{C-NMR}$ -Hochfeldsignale doch als ungewöhnlich zu erkennen ($\delta = -11$ (**5**), -30.2 (**6a**), -14.8 (**6b**)). Die Spektren sind zwischen Raumtemperatur und 210 K nicht merklich temperaturabhängig. Dies deutet auf eine niedrige Barriere für das „Umkappen“ der agostischen Methylengruppen hin, bei dem jeweils das endständige und das agostische Wasserstoffatom vertauscht werden.^[18] Ein Platzwechsel der beiden Ethylgruppen in **6a** findet nicht statt.

Die Borylkomplexe **5** und **6** sind eng mit den kationischen Carbenkomplexen **7**^[20] verwandt. Beide lassen sich gemäß [Gl. (1)] formal durch den isolobalen und isoelektronischen Er-



satz des Borylliganden R_2B durch den kationischen Carbenliganden R_2C^+ ineinander überführen. Die Strukturen von **6b** und **7a** sind sehr ähnlich. Der kurze W-C-Abstand in **7a** (1.94(2) Å,

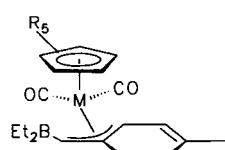


94 % von Σr_{cov} , der Summe der Kovalenzradien^[21]) ist mit einer starken Metall-Kohlenstoff- π -Bindung^[22] konsistent. In **6b** beträgt die Länge der W-B-Bindung 95 % von Σr_{cov} . Dagegen entsprechen die M-B-Abstände in **1** und **2** fast genau der Summe der Kovalenzradien (98 bzw. 99%). Es fällt außerdem auf, daß in allen bisher bekannten Borylmetallkomplexen [L_nMBR_2] die $^{11}\text{B-NMR}$ -Signale gegenüber denen der entsprechenden freien Borane $\text{B}(\text{Alkyl})\text{R}_2$ tieffeldverschoben sind, wohingegen in **5** und **6** eine Hochfeldverschiebung ($\Delta\delta \approx 10$) auftritt. Aus diesen Befunden leiten wir einen signifikanten W-B-Mehrfachbindungsanteil in **5** und **6** ab. Die niedrigen CO-Valenzschwingsfrequenzen zeigen allerdings, daß die dem Metallatom durch den tpb'-Liganden aufgeprägte hohe Elektronendichthe^[23] weitgehend über die Carbonylliganden delokalisiert wird.

Ohne damit einen Mechanismus implizieren zu wollen, kann die Bildung von **5** und **6** als Addition von „Et₂BH₂“ an die M-C-Dreifachbindung verstanden werden, wobei das Carbin-Kohlenstoffatom zur Methylengruppe reduziert wird und sich das Borylen |BEt in die M-C-Bindung einschiebt. In der Reaktionslösung konnte Triethylboran nachgewiesen werden, was dafür spricht, daß das aktive Ethylboran wahrscheinlich über die Dismutierung von „Et₂BH“ [Gl. (2)] gebildet wird.^[24]



Die Fischer-Carbinkomplexe $[\text{L}(\text{CO})_2\text{MCR}]$ ($\text{M} = \text{Mo}$, W) reagieren mit „Et₂BH“ in Abhängigkeit von L und R zu sehr unterschiedlichen Produkten. So werden die Cyclopentadienyl-derivate ($\text{L} = \text{C}_5\text{H}_5$, C_5Me_5) am Carbin-Kohlenstoffatom 1,1-hydroboriert, falls R eine Arylgruppe ist.^[10] Letztere spielt eine wesentliche Rolle, da sie die Produkte **8** und **9** durch teilweise Metallkoordination stabilisiert. Hingegen wird $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{WCMe}](\text{CO})_2\text{WCMo}$ zum Bor-freien Ethylen(hydrido)komplex **10**^[25] reduziert,^[10b,c] wahrscheinlich über die koordinativ ungesättigte Zwischenstufe **11**.^[25,26] Die Edukte $[(\text{tpb})$



8, $\text{M} = \text{Mo}$, $\text{R} = \text{Me}$
9, $\text{M} = \text{W}$, $\text{R} = \text{H}$, Me

$[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{WCMe}](\text{CO})_2\text{W}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{H})]$ **10**
 $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{WCMe}](\text{CO})_2\text{W}(\text{C}_2\text{H}_5)]$ **11**

$(\text{CO})_2\text{MC}(p\text{-Tolyl})]$ mit dem unsubstituierten Hydrotris(pyrazolylborat)-Liganden (tpb) schließlich zersetzen sich in Gegenwart von „Et₂BH“ bereits bei 0 °C. Bei der Hydroborierung verhalten sich somit Carbinmetallkomplexe und ihre isolobalen organischen Analoga, die Alkine, sehr unterschiedlich.

Experimentelles

Typische Arbeitsvorschrift: Zu 530 mg (0.83 mmol) **4b**[27] in 20 mL Toluol gibt man 310 mg (4.43 mmol Hydrid) Tetraethylboran[28]. Die Mischung wird 15 min auf 60 °C erhitzt (Farbumschlag nach Gelb). Nach dem Abkühlen wird im Vakuum eingeengt und bei -20°C kristallisiert. Der feinkristalline Niederschlag wird in wenig Toluol aufgenommen und bei -45°C chromatographiert (SiO_2 , Toluol). Vom Eluat zieht man das Lösungsmittel im Vakuum ab, wäscht den Rückstand mehrmals mit Pentan und trocknet ihn im Vakuum. Ausb. 380 mg (67 %) blaßgelbes Pulver. Korrekte C,H,N-Analyse.

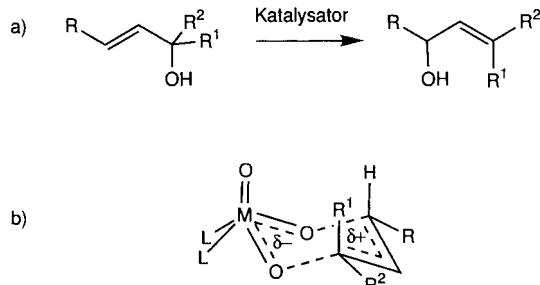
Eingegangen am 22. Oktober 1996 [Z9679]

Stichworte: Agostische Wechselwirkungen · Bor · Carbinkomplexe · Hydroborierungen

- [1] G. Schmid, *Angew. Chem.* **1970**, *82*, 920; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1970**, *19*, 819, zit. Lit.
- [2] a) C. S. Cundy, H. Nöth, *J. Organomet. Chem.* **1971**, *30*, 135; b) H. Kono, K. Ito, Y. Nagai, *Chem. Lett.* **1975**, 1095; c) M. Fishwick, H. Nöth, W. Petz, M. G. H. Wallbridge, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 490.
- [3] J. R. Knorr, J. S. Merola, *Organometallics* **1990**, *9*, 3008.
- [4] a) R. T. Baker, D. W. Ovenall, J. C. Calabrese, S. A. Westcott, N. J. Taylor, I. D. Williams, T. B. Marder, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 9399; b) S. A. Westcott, N. J. Taylor, T. B. Marder, R. T. Baker, N. J. Jones, J. C. Calabrese, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 304; c) S. A. Westcott, T. B. Marder, R. T. Baker, J. C. Calabrese, *Can. J. Chem.* **1993**, *71*, 930; d) K. Burgess, W. A. van der Donk, S. A. Westcott, T. B. Marder, R. T. Baker, J. C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9350; e) R. T. Baker, J. C. Calabrese, S. A. Westcott, P. Nguyen, T. B. Marder, *ibid.* **1993**, *115*, 4367; f) P. Nguyen, H. P. Blom, S. A. Westcott, N. J. Taylor, T. B. Marder, *ibid.* **1993**, *115*, 9329.
- [5] a) J. F. Hartwig, S. Huber, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4908; b) J. F. Hartwig, S. Bhandari, P. R. Rablen, *ibid.* **1994**, *116*, 1839; c) J. F. Hartwig, S. R. DeGala, *ibid.* **1994**, *116*, 3661; d) P. R. Rablen, J. F. Hartwig, S. P. Nolan, *ibid.* **1994**, *116*, 4121; d) X. He, J. F. Hartwig, *Organometallics* **1996**, *15*, 400; e) J. F. Hartwig, X. He, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 352; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 315.
- [6] D. R. Lantero, D. H. Motry, D. L. Ward, M. R. Smith III, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10811.
- [7] C. N. Iverson, M. R. Smith III, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4403.
- [8] D. Mähning, H. Nöth, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 854, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 878. Neuere Übersicht: K. Burgess, M. J. Ohlmeyer, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 1179. Mechanismus: A. E. Dorigo, P. von R. Schleyer, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 108; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 115.
- [9] G. Schmid, H. Nöth, *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 2899.
- [10] a) H. Wadeohl, G. P. Elliott, H. Pritzlow, F. G. A. Stone, A. Wolf, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *482*, 243; b) U. Arnold, Diplomarbeit, Universität Heidelberg, **1995**; c) H. Wadeohl, U. Arnold, H. Pritzlow, A. Wolf in *Advances in Boron Chemistry* (Hrsg.: W. Siebert), The Royal Society of Chemistry, London, im Druck.
- [11] H. I. Schlesinger, L. Horvitz, A. B. Burg, *J. Am. Chem. Soc.* **1936**, *58*, 407. Wie alle nichtcyclischen Organodiboran-6-Verbindungen $\text{B}_2\text{H}_n\text{R}_{6-n}$ liegt auch das Tetraethyldiboran-6 in Form eines Gleichgewichtsgemisches verschieden hoch alkylierter Diborane vor, da der Austausch von Alkylgruppen zwischen den Boratomen durch die BH-Funktionen katalysiert wird: R. Köster, G. Bruno, P. Binger, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1961**, *644*, 1.
- [12] „Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds“: H. Nöth, B. Wrackmeyer, *NMR Basic Princ. Prog.* **1978**, *14*, Kap. 4.
- [13] Die beim langsamem Abkühlen des Reaktionsgemisches gebildeten extrem luftempfindlichen Einkristalle enthalten in der asymmetrischen Einheit zusätzlich ein (fehlgeordnetes) Molekül Toluol sowie ein halbes Molekül Tetraethyldiboran-6 [$d(B-C) = 1.58(2)$, $1.62(2)$ Å; $d(B-B) = 1.82(4)$ Å; Winkel $C-B-C = 120(1)$ °].
- [14] Kristalldaten von **6b**·0.5(Et₂BH)₂·Toluol: triklin, $P\bar{1}$, $a = 10.153(7)$, $b = 11.039(8)$, $c = 18.546(14)$ Å, $\alpha = 98.39(5)$, $\beta = 96.66(5)$, $\gamma = 102.29(5)$ °, $V = 1986(3)$ Å³, $Z = 2$. Messung der Reflexdaten: Stoe-Siemens-Vierkreisdiffraktometer (203 K, Mo $K\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator), ω -Scan, $3 \leq 2\theta \leq 48^\circ$, $-11 \leq h \leq 11$, $-12 \leq k \leq 12$, $0 \leq l \leq 20$, $\mu = 2.94 \text{ mm}^{-1}$, 6006 gemessene, 6002 unabhängige Reflexe. Strukturlösung: Direkte Methoden [15a]; Verfeinerung: kleinste Fehlerquadrate gegen F^2 (volle Matrix). Alle Nicht-H-Atome anisotrop, H-Atome der BH- und BHB-Gruppen sowie der benzylischen Methylengruppe in Differenz-Fourier-Synthesen lokalisiert, alle anderen H-Atome in berechneten Lagen [15b]. Ein fehlgeordnetes Molekül Toluol pro-

asymmetrischer Einheit wurde mit starrem, idealisiertem Benzolring in zwei Lagen isotrop verfeinert (Besetzungszahlen 0.6/0.4). Ein relativ enger intramolekularer Kontakt besteht zwischen B1 und C1 (2.06(2) Å). $R = 0.057$ (4461 Reflexe mit $F_o \geq 4\sigma(F_o)$), $wR2 = 0.131$ (bzgl. F^2 , alle Reflexe), $w = [\sigma^2(F_o^2) + (0.0526 P)^2 + 1.70 P]^{-1}$, $P = [\max(F_o^2) + 2F_c^2]/3$, $\text{GooF} = 1.025$. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-100 156“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Telefax: Int. +1223/336-033; E-mail: deposit@chemcrys.cam.ac.uk).

- [15] a) SHELXS-86: G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 467; b) SHELXL-93: G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, **1993**.
- [16] In der Cambridge Crystallographic Database finden sich W-B-Bindungslängen zwischen 2.170 und 2.557 Å.
- [17] H. Braunschweig, B. Ganter, M. Koster, T. Wagner, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 1099.
- [18] Im protonengekoppelten ^{13}C -NMR-Spektrum von **6b** liefert die benzylische Methylengruppe ein Triplet mit $J_{\text{C},\text{H}} = 115$ Hz. Damit unterscheidet sich **6b** nicht wesentlich von gewöhnlichen Alkyboranen, obwohl für agostische Methylengruppen eigentlich eine Abnahme der C-H-Kopplungskonstanten zu erwarten ist. Wegen des schnellen Austauschs der beiden Methylenprotonen ist der Meßwert allerdings nur das Mittel der $^{13}\text{C}-^1\text{H}$ -Kopplungskonstanten des terminalen und des agostischen Protons. Der relativ große Wert erklärt sich durch die übliche Vergrößerung von $^1J_{\text{C},\text{H}(\text{endständig})}$, wenn $^1J_{\text{C},\text{H}(\text{agostisch})}$ kleiner wird [19]; dies ist für die Carbenkomplexe **7** experimentell belegt [20]. Der naheliegende Vergleich mit dem Signal der Methylengruppe der nichtagostischen Ethylgruppe ist bei **6** wegen dessen Überlappung mit den Methyl-Signalen nicht möglich.
- [19] M. Brookhart, M. L. H. Green, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *250*, 395.
- [20] S. G. Feng, P. S. White, J. L. Templeton, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8192; *ibid.* **1992**, *114*, 2951.
- [21] J. Emsley, *The Elements*, 2. Aufl., Clarendon, Oxford, **1991**.
- [22] N. M. Kostic, R. F. Fenske, *Organometallics* **1982**, *1*, 974.
- [23] M. D. Curtis, K.-B. Shiu, W. M. Butler, J. C. Huffman, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3335.
- [24] Wir danken einem Gutachter für den Hinweis, daß die Borylkomplexe **5** und **6** auch über die Addition von „Et₂BH“, das reaktiver als „EtBH₂“ ist, entstehen könnten (Abspaltung von BEt₃ aus einer Zwischenstufe). Unsere Beobachtung, daß sich (PhBH₂)₂ unter milderen Bedingungen (Raumtemperatur) und schneller (<5 min) mit **4b** zum entsprechenden agostischen Komplex [(tbp')(CO)₂WB(Ph)CH₂-p-Tolyl] umsetzt, spricht allerdings dagegen.
- [25] R. J. Kazlauskas, M. S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 6005.
- [26] Die photochemische Abspaltung von CO aus matrixisoliertem [(C₅Me₅)(CO)₃W(C₂H₅)] führt über mehrere Zwischenstufen zu **10** [25]. Wir konnten bei **10** NMR-spektroskopisch Magnetisierungstransfer zwischen hydridischen und olefinischen Protonen nachweisen [10b]. Dieser Befund läßt sich zwanglos mit einem dynamischen Gleichgewicht zwischen **10** und **11** erklären.
- [27] J. C. Jefferey, F. G. A. Stone, G. K. Williams, *Polyhedron* **1991**, *10*, 215.
- [28] R. Köster, P. Binger, *Inorg. Synth.* **1974**, *15*, 142.



Schema 1. Katalytische Isomerisierung von Allylalkoholen (a) und zugehöriger vorgeschlagener cyclischer Übergangszustand (b).

siert. So wurden Terpenalkohole industriell mit [VO(OR)₃]- oder [WO(OR)₄]-Katalysatoren bei hohen Temperaturen (130–200 °C) synthetisiert^[11] und Mo- sowie V-Katalysatoren beschrieben,^[2, 3] die bereits bei 25 °C aktiv sind. Wir haben allerdings festgestellt, daß bei [MoO₂X₂]-Komplexen (X = Cl, OT-Bu) das Mo^{VI}-Zentrum langsam durch den Alkohol reduziert wird,^[3] wodurch die katalytische Aktivität mit der Zeit abnimmt. Auf der Grundlage dieser Befunde haben wir Dioxomolybdän(vi)-Katalysatoren entwickelt, die unter geeigneten Bedingungen Allyl- und Benzylalkohole selektiv zu Aldehyden oxidieren.^[4]

Der heute vorgeschlagene Mechanismus der Isomerisierung beruht weitgehend auf Untersuchungen von Charbardes und Mitarbeitern.^[11] Zentrales Element ist ein cyclischer Übergangszustand (Schema 1 b), der dem einer Claisen-Umlagerung ähnelt. Die hohe Effizienz der [MoO₂(OR)₂]-Katalysatoren haben wir zum Teil auf die Beteiligung der zweiten, an der Umlagerung nicht direkt beteiligten Oxogruppe^[5] zurückgeführt,^[3] die die negative Ladung am Metallatom im Übergangszustand stabilisiert und so die Aktivierungsenergie für die Umlagerung senkt. Eine weitere Erhöhung der Zahl der Oxoliganden am Metallatom sollte zu einer noch besseren Stabilisierung der Ladung und somit zu einem noch besseren Katalysatorsystem führen. Im folgenden beschreiben wir Untersuchungen mit den Trioxorheniumkomplexen [ReO₃(OSiR₃)] **1** (R = Me^[6]) und **2** (R = Ph^[7]), die unserer Erfahrung nach die effizientesten bisher bekannten Katalysatoren für die Allylalkohol-Isomerisierung sind und uns weitere Einblicke in deren Mechanismus ermöglichten. Darüber hinaus sind diese Komplexe deutlich stabiler gegenüber einer Reduktion und somit langlebigere Katalysatoren.

Bei der Isomerisierung von Hex-1-en-3-ol (50 Äquiv.) mit dem Rhodiumkatalysator **1** (2.2×10^{-2} M) bei 25 °C in Acetonitril wurde die Anfangsgeschwindigkeit v_i (durch Extrapolation) zu 8 min^{-1} bestimmt, das Gleichgewicht^[8] mit *trans*-Hex-2-en-1-ol wird in weniger als 10 min erreicht. Dies ist über 100mal schneller als mit bekannten Dioxomolybdän(vi)-Katalysatoren, mit denen sich unter ähnlichen Bedingungen das Gleichgewicht erst nach ca. 24 h einstellt. Bei 0 °C beträgt v_i mit **1** bereits 2.5 min^{-1} . Der Katalysator **2** ist sogar noch aktiver ($v_i > 10 \text{ min}^{-1}$ bei 0 °C; Gleichgewichtszustand nach ca. 5 min). Bei den Rhodiumkatalysatoren tritt im Unterschied zu den Molybdänkatalysatoren innerhalb von 50 h kein Aktivitätsverlust auf. Darüber hinaus wird mit **1** und 2-Methylbut-3-en-2-ol als Substrat das Gleichgewicht mit 3-Methylbut-2-en-1-ol bei 22 °C bereits nach 2 min erreicht. Anders als bei Verwendung von Molybdänkatalysatoren entstehen keine Diallylether.^[9] Diese können erst nachgewiesen werden, wenn man die Produkte noch 2 h mit dem Katalysator reagieren läßt.

Die höhere katalytische Aktivität von **2** im Vergleich mit der von **1** läßt sich mit der Inhibition durch Wasser erklären, das

Mechanistische Einblicke in die hocheffiziente, [ReO₃(OSiR₃)]-katalysierte Isomerisierung von Allylalkoholen

Stéphane Bellemin-Lapoumaz, Hervé Gisie,
Jean Pierre Le Ny und John A. Osborn*

In memoriam Geoffrey Wilkinson

Die Isomerisierung von Allylalkoholen durch 1,3-Verschiebung der Hydroxygruppe (Schema 1 a) wird von Oxokomplexen einiger Übergangsmetalle in hohen Oxidationsstufen kataly-

[*] Prof. J. A. Osborn, S. Bellemin-Lapoumaz, Dr. H. Gisie, Dr. J. P. Le Ny
Laboratoire de Chimie des Métaux de Transition et de Catalyse
Université Louis Pasteur, Institut Le Bel
URA 424 CNRS, 4 rue Blaise Pascal, F-67070 Strasbourg Cedex (Frankreich)
Telefax: Int. +388416171
E-mail: osborn@chimie.u-strasbg.fr