

## Experimentelles

Für die Hochdruckreaktionen wurde ein 300-mL-Rührreaktor 4561 der Firma Parr mit magnetbetriebenem Propellerrührer verwendet. Allgemeine Arbeitsvorschrift: Es werden 25.0 mL einer 1 M Lösung des Aldehyds und des Amids in *N*-Methylpyrrolidon (NMP), 0.25 Mol-% [(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PdBr<sub>2</sub>], 1 Mol-% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 35 Mol-% LiBr mit 60 bar CO bei 120 °C in 12 h umgesetzt. Die flüchtigen Bestandteile werden im Hochvakuum abgetrennt und der Rückstand mit gesättigter, wässriger NaHCO<sub>3</sub>-Lösung aufgenommen und mit Chloroform und Essigsäureethylester gewaschen. Die wässrige Phase wird mit Phosphorsäure auf pH 2 eingestellt und mit Essigsäureethylester extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Das Produkt wird aus einem geeigneten Lösemittelgemisch umkristallisiert. Alle isolierten Verbindungen wurden NMR- und IR-spektroskopisch sowie massenspektrometrisch charakterisiert. Die Reinheit der Reaktionsprodukte beträgt nach HPLC-Analyse > 98%.

Eingegangen am 2. November 1996 [Z 9727]  
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

**Stichworte:** Aminosäuren · Carbonylierungen · Homogene Katalyse · Multikomponentenreaktionen · Palladium

- [1] a) M. Baviere, B. Durif-Varambon (Institute Français du Pétrole), DE-3.514.329, 1985; *Chem. Abstr.* 1985, 103, 8767w; b) C. Theis, W. Latz (Hüls AG), DE-3.643.204, 1986; *Chem. Abstr.* 1988, 109, 170928v; c) J. J. Lin (Texaco Inc.), US-4.720.573, 1988; *Chem. Abstr.* 1988, 109, 38240k.
- [2] a) H. Kessler, *Angew. Chem.* 1993, 105, 572, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1993, 32, 543; b) J. Gante, *ibid.* 1994, 106, 1780–1802 bzw. 1994, 33, 1699–1721; c) A. Giannis, T. Kolter, *ibid.* 1993, 103, 1303–1326 bzw. 1993, 32, 1244.
- [3] a) U. Kazmaier, *J. Org. Chem.* 1996, 61, 3694; b) U. Kazmaier, A. Krebs, *Angew. Chem.* 1995, 107, 2213; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1995, 34, 2012; c) R. M. Williams, *Synthesis of Optically Active  $\alpha$ -Amino Acids*, Vol. 7 in *Organic Chemistry Series* (Hrsg.: J. E. Baldwin, P. D. Magnus), Pergamon Press, Oxford, 1989; d) R. M. Williams, M.-N. Im, *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113, 9276.
- [4] a) M. Beller, B. Cornils, C. D. Frohning, C. W. Kohlpaintner, *J. Mol. Catal.* 1995, 104, 17–85; b) I. Ugi, *Proc. Estonian Acad. Sci. Chem.* 1995, 44, 237–273; c) B. Cornils, W. A. Herrmann, *Quo vadis?* in *Applied Homogeneous Catalysis with Metal Complexes* (Hrsg.: B. Cornils, W. A. Herrmann), VCH, Weinheim, 1996.
- [5] a) H. Wakamatsu, J. Uda, N. Yamakami, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1971, 1540; b) I. Ojima, *Chem. Rev.* 1988, 88, 1011; c) J. F. Knifton, *Amidocarbonylation in Applied Homogeneous Catalysis with Metal Complexes* (Hrsg.: B. Cornils, W. A. Herrmann), VCH, Weinheim, 1996.
- [6] J. Ojima, Z. Zhang, *Organometallics* 1990, 9, 3122–3127.
- [7] Wir danken E. Jägers (Hoechst AG) für erste Versuche zu Amidocarbonylierungen mit cobaltfremden Katalysatorsystemen; E. Jägers, H.-P. Koll (Hoechst AG), EP-338.330 1989; *Chem. Abstr.* 1990, 112, 77951z.
- [8] K. Izawa, *J. Synth. Org. Chem.* 1988, 46, 218–231.
- [9] a) D. L. Boger, R. M. Borzilleri, S. Nukui, *J. Org. Chem.* 1996, 61, 3561; b) K. Burgess, D. Lim, C. I. Martinez, *Angew. Chem.* 1996, 108, 1162; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1996, 35, 1077.
- [10] a) M. Beller, H. Fischer, P. Groß, T. Gerdau, H. Geissler, S. Bogdanovic (Hoechst AG), DE-4.415.712, 1995; *Chem. Abstr.* 1996, 124, 149264a; b) E. Drent, E. Kragtwijk (Shell), GB-2.252.770 1991; *Chem. Abstr.* 1993, 118, 39410 p.
- [11] a) J.-J. Parnaud, G. Campari, P. Pino, *J. Mol. Catal.* 1979, 6, 341; b) P. Magnus, M. Slater, *Tetrahedron Lett.* 1987, 28, 2829.

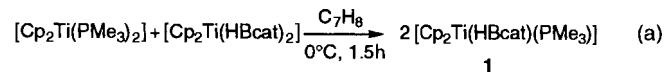
## Synthese, Struktur und Reaktivität von $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{HBcat})(\text{PMe}_3)]$ : ein Monoboran- $\sigma$ -Komplex\*\*

Clare N. Muhoro und John F. Hartwig\*

Professor Walter Siebert zum 60. Geburtstag gewidmet

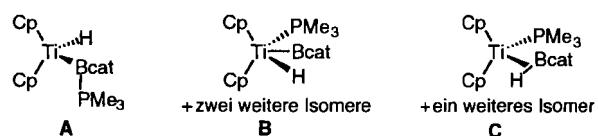
$\sigma$ -Übergangsmetallkomplexe sind durch intermolekulare Koordination einer H-H-, Si-H- oder C-H-Bindung an ein Übergangsmetallzentrum charakterisiert.<sup>11–61</sup>  $\sigma$ -Komplexe von Diwasserstoff und Silanen sind isoliert worden, solche von Alkanen konnten aber nur in Lösung durch Isotopenmarkierung und Messung des kinetischen Isotopeneffekts nachgewiesen werden.<sup>77</sup> Bis zu unserem Bericht über einen  $\sigma$ -Komplex mit zwei Boranliganden (3)<sup>18</sup> gab es keine direkten Strukturinformationen über X-H- $\sigma$ -Komplexe, in denen X ein Element der zweiten Periode ist, etwa B, C, N oder O. Verbindungen mit intramolekular koordinierten C-H-Bindungen, die häufig „agostische“ Komplexe genannt werden, waren bisher die besten Modelle für solche X-H- $\sigma$ -Komplexe. Wir berichten nun über die Synthese, die Charakterisierung und die Reaktivität bemerkenswert einfacher Monoboran- $\sigma$ -Komplexe des Typs  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{HBR}_2)]$ , an denen die Stabilität von Boran- $\sigma$ -Komplexen deutlich wird, auch wenn keine B-B-Wechselwirkungen von der Art vorhanden sind, wie sie den Bis(boran)-komplex 3<sup>18</sup> stabilisieren könnten.

Die Reaktion von  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)_2]$  mit  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{HBcat})_2]$  [Gl. (a)] führt zu einer braunen Lösung, die **1** in 75% Ausbeute



enthält, wie <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch unter Verwendung eines internen Standards gezeigt werden konnte. Beim Abkühlen der Toluollösung auf – 30 °C fiel **1** in etwa 46% Ausbeute spektroskopisch rein aus; die Verbindung wurde durch Umkristallisation aus Toluol weiter gereinigt. Im festen Zustand ist **1** unter Inertgas bei Raumtemperatur mehrere Stunden stabil, in Lösung dagegen zersetzt es sich im selben Zeitraum langsam.

Um die Bindungsweise des Boranliganden zu bestimmen, wurden an **1** umfangreiche NMR-Untersuchungen durchgeführt. Drei denkbare Strukturen von **1** sind in Schema 1 gezeigt.



Schema 1. Drei denkbare Strukturen von **1**.

Das <sup>11</sup>B-NMR-Signal bei  $\delta$  = 64.2 liegt außerhalb des Bereichs, der für Lewis-Säure-Base-Komplexe von Boranen typisch ist. Das <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum wies ein Singulett bei  $\delta$  = 29.3 und das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum unter anderem ein breites Signal bei  $\delta$  = – 9.8 auf. Letzteres wurde einem borgebundenen Was-

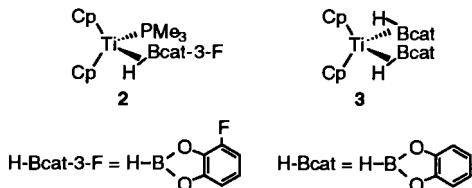
[\*] Prof. J. F. Hartwig, C. N. Muhoro  
Department of Chemistry, Yale University  
P. O. Box 208107, New Haven CT 06520-8107 (USA)  
Telefax: Int. + 203/432-6144  
E-mail: john.hartwig@yale.edu

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (NYI Award program), dem von der American Chemical Society verwalteten Petroleum Research Fund, der Dreyfus Foundation (New Faculty and Camille Dreyfus Teacher-Scholar Award), DuPont (Young Faculty Award), Union Carbide (Innovative Recognition Award) und der Yale University (Junior Faculty Fellowship) unterstützt. J. F. H. ist Stipendiat der Alfred P. Sloan Foundation.

serstoffatom zugeordnet, was durch Markieren mit Deuterium bestätigt werden konnte. Die Spektren von *cis*-Boryl(hydrido)-komplexen wie  $[\text{Cp}_2\text{W}(\text{H})(\text{Bcat})]^{19\text{a}}$  enthalten dagegen meist scharfe Hydridsignale, die nicht durch Kern-Kern-Wechselwirkungen mit dem Metallzentrum verbreitert sind. Weiterhin liefern an  $\text{d}^0$ -Titanzentren gebundene Hydridliganden Signale bei weit niedrigerem Feld als 1:  $\delta = 0.28$  bei  $[\text{Cp}_2^*\text{TiH}_2]^{10, 11\text{a}}$  und 8.62 bei  $[(i\text{Bu}_3\text{OSi})_2(i\text{Bu}_3\text{SiNH})\text{TiH}]^{12\text{a}}$ . Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **1** enthielt außerdem die Protonensignale der Cp-Liganden als Dublett bei  $\delta = 5.02$ , und das IR-Spektrum wies eine breite Bande bei  $1650\text{ cm}^{-1}$  auf, die mittig zwischen den zwei Banden der Ausgangsverbindung  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{HBcat})_2]$  liegt. Das Deuteriumderivat  $[\text{D}_1]\text{1}$  enthielt in dieser Region keine Bande, dafür aber eine im zu erwartenden Bereich bei ungefähr  $1184\text{ cm}^{-1}$ .

Mit Entkopplungsexperimenten konnte die Konnektivität in **1** bestimmt werden: 1) Das  $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum wies ein scharfes Signal bei  $\delta = -9.8$ , der Lage des Hydridsignals auf, was auf das Vorliegen einer B-H-Wechselwirkung hinweist. 2) Im  $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR-Spektrum lieferten die Protonen der Cp-Liganden ein scharfes Singulett, was bedeutet, daß das Dublett im gekoppelten  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum eine Folge der Koordination von  $\text{PMe}_3$  an das Titanzentrum ist. Die Lage des  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signals und die Ergebnisse der Entkopplungsexperimente stimmen mit der Struktur **A** eindeutig nicht überein. Die Entscheidung zwischen den Strukturen **B** und **C** wiederum kann zweifelsfrei anhand der Verschiebung des Hydridsignals und des Einflusses der  $^{11}\text{B}$ -Entkopplung auf seine Liniensform getroffen werden: Die experimentell ermittelte Hochfeldlage des Signals macht eher das Vorliegen eines  $\text{Ti}^{II}$ - als das eines  $\text{Ti}^{IV}$ -Zentrums wahrscheinlich,<sup>[13]</sup> und die beobachtete Veränderung der Liniensform weist auf das Vorliegen einer B-H-Wechselwirkung hin. Demnach ist **C** die wahrscheinlichste Struktur von **1**.

Am Fluorderivat **2** konnte eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt werden (Abb. 1).<sup>[10]</sup> Ein Vergleich der Strukturen



von **2** und **3**<sup>[8]</sup> ist informativ. Die Ti-B-Bindung ist in **2** mit 2.267(6) Å etwas kürzer als in **3** (2.335(5) Å), aber für den Borylkomplex eines Metallocens ist sie zu lang: Der Ti-B-Abstand in **2** ist trotz des um 0.1 Å größeren Radius von Wolfram etwa 0.1 Å länger als der W-B-Abstand in  $[\text{Cp}_2\text{W}(\text{BR}_2)]$ -Komplexen und ähnelt den entsprechenden Abständen in  $\text{Cp}_2\text{Nb}$ - und  $\text{Cp}_2\text{Ta}$ -Komplexen, trotzdem die Kovalenzradien dieser  $\text{Cp}_2\text{M}$ -Einheiten um 0.1 Å größer sind.<sup>[9, 13 - 21]</sup> Die B-H-Bindung ist in **2** mit 1.35(5) Å länger als in **3** (1.25(3) Å), allerdings liegt die Differenz dieser Abstände in der Größenordnung der geschätzten Standardabweichungen. Die Ti-H-Bindung in **2** ist 1.61(5) Å lang und damit kürzer als in **3** (1.74(4) Å), obwohl auch dieser Unterschied möglicherweise nicht signifikant ist. Der B-Ti-H-Winkel in **2** ähnelt mit 36(2)° dem in **3** (33(1)°), und sein Wert spricht dafür, daß in beiden Komplexen ein B-H-Bindungsanteil vorhanden sein sollte, schließlich beträgt der H-Ti-Si-Winkel in der ähnlichen Verbindung  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{H}_2\text{SiPh}_2)(\text{PMe}_3)]$  44(2).<sup>[22]</sup> Die bei den Bindungslängen festgestellten Trends können damit erklärt werden, daß die Elektronendichte im phosphanhaltigen Komplex **2** größer ist als im Bis(boran)komplex **3**, und vielleicht

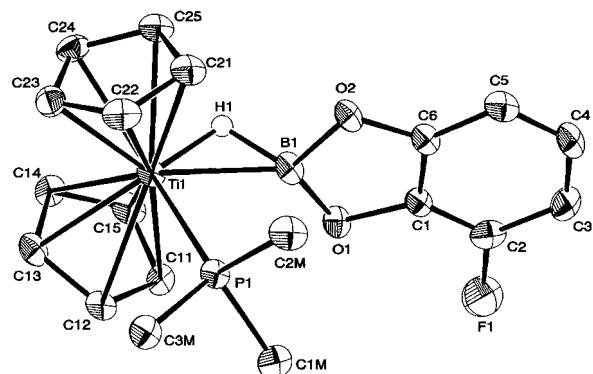
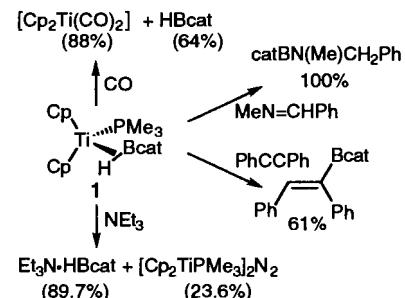


Abb. 1. ORTEP-Darstellung der Struktur von **2** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti-B 2.267(6), Ti-H 1.61(5), B-H 1.35(5), Ti-P 2.522(2); B-Ti-P 74.64(14), B-Ti-H 36(2), Ti-B-H 44(2).

mit der etwas größeren Elektrophilie des Monofluorboranliganden in **2**. Der Komplex **2** weist deutlicher den Charakter eines durch vollständige oxidative Addition erhaltenen Produktes auf als **3**, was eine Folge der erhöhten Elektronendichte am Titanzentrum ist. Die Ergebnisse der Entkopplungsexperimente, die Lage des Hydrid-NMR-Signals, der große Ti-B-Abstand und der kleine H-Ti-B-Winkel weisen aber sehr deutlich darauf hin, daß das Boran in **2** nicht vollständig oxidativ addiert vorliegt.

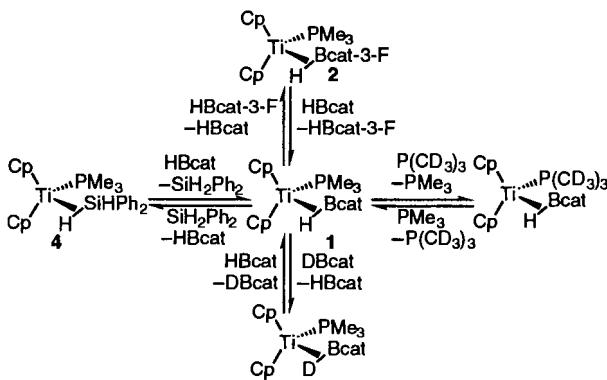
Chemisch wurde **1** durch Ligandenaustauschreaktionen und durch Übertragung des Catecholboranliganden auf Mehrfachbindungen charakterisiert (Schema 2): Die Reaktion mit Tri-



Schema 2. Untersuchungen zur Reaktivität von **1**.

ethylamin unter Stickstoff führte zum Lewis-Säure-Base-Addukt des Catecholborans (89.7%) und zum entsprechenden Titanocendistickstoffkomplex<sup>[23]</sup> (23.6%). Mit CO (2 atm) erhielt man  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})_2]$  (88%) und freies Catecholboran (64%). *N*-Methylbenzylidenamin ließ sich schnell und quantitativ bei Raumtemperatur hydroborieren, ebenso wurde Diphenylacetylen rasch unter Bildung des Vinylboronsäureesters (61%) hydroboriert. Die titanhaltigen Produkte beider Hydroborierungen scheinen paramagnetisch zu sein und konnten bisher nicht identifiziert werden.

Weitere Ligandenaustauschreaktionen von **1** sind in Schema 3 zusammengefaßt: 1)  $[\text{D}_9]\text{Trimethylphosphan}$  reagierte zu einer Mischung aus **1** und dessen deuteriertem Analogon  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{HBcat})\{\text{P}(\text{CD}_3)_3\}]$ . 2) Bei der Zugabe von 3-Fluorcatecholboran erhielt man eine Mischung aus **2** und **1**. 3) *B*-Deuteriocatecholboran reagierte zu einer Mischung aus **1** und  $[\text{D}_1]\text{1}$ . 4) Ein ähnlicher Austausch mit Diphenylsilan ließ einen Vergleich der Stabilitäten von **1** und dem verwandten Titankomplex **4**<sup>[22]</sup> zu: **1** reagierte mit Diphenylsilan unter Bildung kleiner Mengen **4**; bei der umgekehrten Reaktion setzte sich **4** mit Catecholboran zu **1** als hauptsächlich vorliegender Verbindung um,



Schema 3. Ligandenaustauschgleichgewichte bei **1**.

und es verblieben nur kleine Mengen an nichtumgesetztem **4**. Es gibt eindeutig ein Gleichgewicht zwischen **1** + Silan und **4** + Boran. Dieses liegt auf der Seite des Borankomplexes **1**, wurde aber noch nicht quantitativ untersucht.

Einer theoretischen Untersuchung zufolge<sup>[18]</sup> gibt es in **3** eine signifikante Rückbindung vom Metallzentrum in das p-Orbital des Borans, das LUMO des Liganden. Eine ähnliche Wechselwirkung könnte in **1** vorliegen. Das Catecholboran-LUMO unterscheidet sich selbstverständlich deutlich vom C–H- $\sigma^*$ -LUMO eines Alkans, während es unter Symmetrieeigenschaften einem Aren-LUMO ähnelt. Es könnte deshalb sein, daß  $\sigma$ -Komplexe von Arenen Strukturen ähnlich der von **1** haben. Weitere theoretische und experimentelle Arbeiten sind nötig, um die strukturellen und chemischen Charakteristika dieser ungewöhnlichen Boran- $\sigma$ -Komplexe besser zu verstehen.

## Experimentelles

In einen Kolben wurden 395 mg (1.20 mmol)  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)_2]$  und 500 mg (1.20 mmol)  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{HBcat})_2]$  eingewogen. Man kühlte auf  $-30^\circ\text{C}$  und gab 3 mL kaltes Toluol zu. Die entstandene Lösung wurde 90 min bei  $0^\circ\text{C}$  gerührt. Die dabei erhaltene braune Lösung wurde bei  $-30^\circ\text{C}$  2 d aufbewahrt. Danach wurde der gebildete dunkelrosafarbene Feststoff vom braunen Überstand abgetrennt und im Vakuum getrocknet (46.4 % Ausb.). Er wurde durch Umkristallisieren aus hochkonzentrierten Toluollösungen bei  $-30^\circ\text{C}$  weiter gereinigt.  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $[\text{D}_6]\text{Toluol}$ , 20 °C, TMS):  $\delta = 7.09$  (m, 2H, CH), 6.79 (m, 2H, CH), 5.02 (d,  $J(\text{H},\text{P}) = 3.0$  Hz, Cp), 0.75 (d,  $J(\text{H},\text{P}) = 6.3$  Hz,  $\text{CH}_3$ ),  $-9.8$  (br.s, 1H, BH);  $^{11}\text{B-NMR}$  (96.38 MHz,  $[\text{D}_6]\text{Toluol}$ , 20 °C,  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ ):  $\delta = 64.2$ ;  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR (121.65 MHz,  $[\text{D}_6]\text{Toluol}$ , 20 °C, 85proz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ):  $\delta = 29.3$ ;  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR (75.48 MHz,  $[\text{D}_6]\text{Toluol}$ ,  $-5^\circ\text{C}$ , TMS):  $\delta = 153.09, 120.69, 110.10, 96.69, 20.39$ ; IR (Nujol):  $\tilde{\nu}_{\text{BH}} = 1650 \text{ cm}^{-1}$ .

Eingegangen am 4. Februar 1997 [Z10073]

**Stichworte:** Bor ·  $\sigma$ -Komplexe · Koordinationschemie · Titan

- [1] D. M. Heinekey, W. J. Oldham, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 913–926.
- [2] R. H. Crabtree, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 828–845; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 789–805.
- [3] U. Schubert, *Adv. Organomet. Chem.* **1990**, *30*, 151–187.
- [4] J. H. Morris, P. G. Jessop, *Coord. Chem. Rev.* **1992**, *121*, 155–289.
- [5] M. Brookhart, M. L. H. Green, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *250*, 395–408.
- [6] R. M. Bullock in *Transition Metal Hydrides* (Hrsg.: A. Dedieu), VCH, New York, **1992**, S. 263–307.
- [7] C. Hall, R. N. Perutz, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 3125–3146; siehe auch J. J. Schneider, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1132–1139; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1068–1076.
- [8] J. F. Hartwig, C. N. Muhoro, X. He, O. Eisenstein, R. Bosque, F. Maseras, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10936–10937.
- [9] J. F. Hartwig, S. R. DeGala, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3661–3662.
- [10] Strukturanalyse von **2** ( $T = 153$  K,  $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung,  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ): triklin,  $\bar{P}1$ ,  $Z = 2$ ,  $V = 918.91(2) \text{ \AA}^3$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.417 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $2\theta_{\text{max.}} = 45^\circ$ , Scan-Breite  $0.3^\circ$  in  $\omega$ , 3724 Reflexe, davon 2329 unabhängige,  $I > 2\sigma(I)$ , 256 Parameter, Restelektronendichte =  $1.059 \text{ e \AA}^{-3}$ . Es wurden Lorentz-, Polarisations- und Absorptionskorrekturen durchgeführt (SADABS-Programm,  $\mu = 0.10$ , 0.564(min) und 0.928(max)). Die Struktur wurde mit dem Siemens-SHELXTL-Programmpaket (Version 5.0) gelöst und verfeinert. Die abschließende anisotrope Verfeinerung mit Volle-Matrix-kleinste-Quadrat-Methode gegen  $F^2$  konvergierte zu  $R1 = 0.0638$ ,  $wR2 = 0.1631$  und  $\text{GOF} = 1.024$ . Die Wasserstoffatome konnten lokalisiert werden und wurden isotrop verfeinert. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-100125“ 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 CB2 1EZ (Telefax: Int. + 1223/336-033; E-mail: deposit@chemcrys.cam.ac.uk).

Bende anisotrope Verfeinerung mit Volle-Matrix-kleinste-Quadrat-Methode gegen  $F^2$  konvergierte zu  $R1 = 0.0638$ ,  $wR2 = 0.1631$  und  $\text{GOF} = 1.024$ . Die Wasserstoffatome konnten lokalisiert werden und wurden isotrop verfeinert. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-100125“ 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 CB2 1EZ (Telefax: Int. + 1223/336-033; E-mail: deposit@chemcrys.cam.ac.uk).

- [11] J. E. Bercaw, R. H. Marvich, L. G. Bell, H. H. Brintzinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 1219–1238.
- [12] J. L. Bennett, P. T. Wolczanski, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2179–2180.
- [13] D. R. Lantero, D. H. Motry, D. L. Ward, M. R. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10811–10812.
- [14] J. F. Hartwig, X. He, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 352–354; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 315–317.
- [15] Die  $\text{M-Cl}$ -Bindung ist in  $[\text{Cp}_2^*\text{TiCl}]$  mit  $2.363 \text{ \AA}$  kürzer als in  $[\text{Cp}_2^*\text{NbCl}_2]$  und  $[\text{Cp}_2^*\text{TaCl}_3]$  ( $2.439$ – $2.483 \text{ \AA}$ ). Trotz des kleineren Radius von Titan ähneln sich die Ti-B-Bindungslängen in **2** ( $2.267 \text{ \AA}$ ) und in Wolframocen- ( $2.23 \text{ \AA}$ ), Tantalocen- ( $2.263 \text{ \AA}$ ) und Niobocen-Boryl-Komplexen ( $2.295 \text{ \AA}$ ), was darauf hinweist, daß in **2** eine partielle Bindung zwischen Titan und Bor vorliegt (sie wurde auch in Abb. 1 eingezeichnet).
- [16] F. M. Miao, K. Prout, *Cryst. Struct. Commun.* **1982**, *11*, 269–272.
- [17] K. Prout, T. S. Cameron, R. A. Forder, S. R. Critchley, B. Denton, G. V. Rees, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1974**, *30*, 2290–2304.
- [18] H. Brunner, G. Gehart, W. Meier, J. Wachter, A. Riedel, S. Elkrami, Y. Mugnier, B. Nuber, *Organometallics* **1994**, *13*, 134–140.
- [19] A. McCamley, T. J. Miller, *Acta Crystallogr. Sect C* **1994**, *50*, 33–36.
- [20] L. Labelia, A. Chernega, M. L. H. Green, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *485*, C18–C21.
- [21] J. W. Pattiasina, H. J. Heeres, F. van Bolhuis, A. Meetsma, J. H. Teuben, A. L. Spek, *Organometallics* **1987**, *6*, 1004–1010.
- [22] E. Spaltenstein, P. Palma, K. A. Kreuter, C. A. Willoughby, W. M. Davis, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10308–10309.
- [23] D. H. Berry, L. J. Procopio, P. J. Carroll, *Organometallics* **1988**, *7*, 570–572.
- [24] J. P. Collman, L. S. Hegedus, J. R. Norton, R. G. Finke, *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, 1. Aufl., University Science Books, Mill Valley, CA, USA **1987**, S. 300–305.

## Die überraschende Kristallpackung von Chlorfluorid\*\*

Roland Boese,\* A. Daniel Boese, Dieter Bläser, Michail Yu. Antipin,\* Arkadi Ellern und Konrad Seppelt

Professor Günter Schmid zum 60. Geburtstag gewidmet

Interhalogenverbindungen sind sowohl aus präparativer als auch aus theoretischer Sicht interessant. Sie werden vielfach als sehr starke Oxidationsmittel eingesetzt und einige von ihnen,

[\*] Prof. Dr. R. Boese, Dipl.-Ing. D. Bläser, Prof. Dr. M. Yu. Antipin<sup>[+]</sup>  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Universitätsstraße 5–7, D-45117 Essen  
Telefax: Int. + 201-1832535  
E-mail: boese@structchem.uni-essen.de  
A. D. Boese  
Department of Chemistry  
Rice University, Houston, TX 77251-1892 (USA)  
Prof. Dr. K. Seppelt, Dr. A. Ellern<sup>[++]</sup>  
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität Berlin

[+] Ständige Adresse: Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences (INEOS), Moscow B-334 (Rußland)

[+++] Ständige Adresse: Faculty of Chemistry, Ben Gurion University of Negev, Beer-Sheva (Israel)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie (R. B.), von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (M. Y. A.) und der Alexander-von-Humboldt-Stiftung (A. E.) unterstützt. Wir danken Prof. G. E. Scuseria (Rice University, Houston, Texas) für das Interesse an der Arbeit und die Rechnerkapazität, die er zur Verfügung gestellt hat.