

geeignet. Bei Diskrepanzen zwischen den in vivo und den in vitro gebildeten Halogenmetaboliten erscheint deshalb eine Überprüfung der Beteiligung von Haloperoxidasen an der Biosynthese notwendig. In den betreffenden Organismen sollte nach NADH-abhängigen Halogenasen gesucht werden.

Experimentelles

Zur Isolierung von **3** wurden die Bakterien in 2 L Glycerin-Minimalmedium [9] in Gegenwart von 8.5×10^{-5} M Kanamycin und 6.2×10^{-5} M Tetracyclin, 2 d bei 30 °C gezüchtet. Da **3**, ebenso wie **2**, über verschiedene Wege metabolisiert wird, war keine Akkumulation zu erwarten. Deshalb wurde das Wachstumsmedium mit 1 N HCl auf pH 5.3 eingestellt und auf eine Amberlite-CG-120I-Kationenaustauscher-Säule (Volumen 25 mL) aufgetragen, die mit 0.35 M Citrat-Puffer (pH 5.3) äquilibriert worden war. Nach der Elution mit 1proz. wäßrigem Ammoniak wurden die Fraktionen (2.4 mL) mit 1 M Essigsäure neutralisiert und durch HPLC analysiert [12]. Fraktionen, die **3** enthielten, wurden vereinigt, im Vakuum konzentriert und über eine Sephadex-G-10-Säule (Volumen 5 mL) entsalzt. Die Fraktionen (1 mL) wurden mit HPLC analysiert, und diejenigen, die **3** enthielten, wurden vereinigt und konzentriert. Die isolierte Verbindung wurde durch Vergleich der Retentionszeit und der UV- und Massenspektren mit den Daten von authentischem, synthetisiertem **3** [13] identifiziert. Die Oxidation von isoliertem **3** zu 3-(3-Indolyl)brenztraubensäure durch Aminosäure-Oxidasen wurde in einem Gesamtvolumen von 75 µL in 0.2 M Tris/HCl-Puffer (pH 8.3) in Gegenwart von 9×10^{-4} Units Katalase durchgeführt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von 5×10^{-1} Units D-Aminosäure-Oxidase oder 5×10^{-2} Einheiten L-Aminosäure-Oxidase gestartet. Die Ansätze wurden unter ständigem Schütteln bei 30 °C inkubiert. 20 µL-Proben wurden beim Start der Reaktion, nach 60 und 90 min entnommen und analysiert. Für den Nachweis der Halogenaseaktivität wurde eine Mutante von *P. fluorescens*, der alle Pyrrolnitrin-Biosynthesegene fehlten, und die das Tryptophan-Halogenase-Gen bzw. das Monodechloraminopyrrolnitrin-Halogenase-Gen in einem Plasmid enthält, 3 d gezüchtet, wie für **3** beschrieben. Die Zellen wurden durch Zentrifugation geerntet, im zweifachen Volumen 100 mM Ammoniumacetat-Puffer (pH 6.8) resuspendiert und durch Ultraschallbehandlung 6 min bei 2 °C aufgeschlossen. Die Zelltrümmer wurden durch Zentrifugation entfernt und die erhaltenen Rohextrakte auf Halogenaseaktivität untersucht. Die Ansätze enthielten 200 µL Rohextrakt, 20 mM NaCl, 0.2 mM **2** oder **4**, 2 mM Cofaktor und 0.1 M Ammoniumacetat-Puffer (pH 6.8) in einem Gesamtvolumen von 1 mL. Nach einer Inkubation von 16 h bei Raumtemperatur wurde die Reaktion der Tryptophan-Halogenase durch 5minütiges Kochen beendet. Ausgefallene Proteine wurden abzentrifugiert und 20 µL des Ansatzes mit HPLC analysiert [12]. Bei **4** als Substrat wurde der Reaktionsansatz mit 2 × 0.5 mL Essigsäureethylester extrahiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand in 50 µL Methanol gelöst und 20 µL der Lösung wurden mit HPLC analysiert [14]. Die Produkte wurden durch Vergleich ihrer Retentionszeiten, HPLC-UV-Spektren, des HPLC-MS-Spektrums im Fall von **3** und des GC-MS-Spektrums im Fall von **5** mit denen der authentischen Verbindungen identifiziert [13, 15].

Eingegangen am 11. März,
veränderte Fassung am 26. Mai 1997 [Z 10223]

Stichworte: Antibiotica · Biosynthese · Chlorierungen · Enzyme · Halogenasen

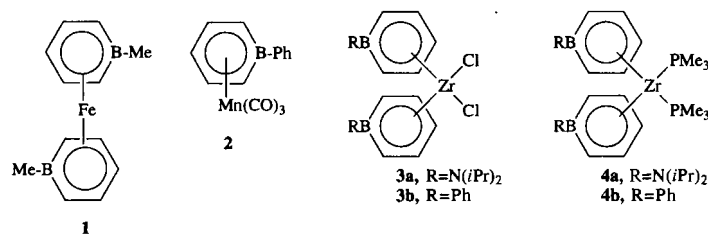
- [1] P. D. Shaw, L. P. Hager, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 6527–6528.
- [2] L. P. Hager, D. R. Morris, F. S. Brown, H. Eberwein, *J. Biol. Chem.* **1966**, *241*, 1769–1777.
- [3] K.-H. van Pée, *Annu. Rev. Microbiol.* **1996**, *50*, 119–166.
- [4] M. C. R. Franssen, *Biocatalysis* **1994**, *10*, 87–111.
- [5] G. W. Gribble, *Prog. Chem. Org. Nat. Prod.* **1996**, *68*, 119–166.
- [6] S. L. Neidleman, J. Geigert, *Biohalogenation: Principles, Basic Roles and Applications*, Ellis Horwood, Chichester, **1986**.
- [7] T. Dairi, T. Nakano, K. Aisaka, R. Katsumata, M. Hasegawa, *Biosci. Biotechnol. Biochem.* **1995**, *59*, 1099–1106.
- [8] S. Kirner, S. Krauss, G. Sury, S. T. Lam, J. M. Ligon, K.-H. van Pée, *Microbiology* **1996**, *142*, 2129–2135.
- [9] K.-H. van Pée, O. Salcher, F. Lingens, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 855–856; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 828–829.
- [10] M. Morrison, G. R. Schonbaum, *Annu. Rev. Biochem.* **1976**, *45*, 861–888.
- [11] P. E. Hammer, D. S. Hill, S. T. Lam, K.-H. van Pée, J. M. Ligon, *Appl. Environ. Microbiol.* **1997**, *63*, 2147–2154.
- [12] HPLC-Analyse von **3**: LiChrospher 100, RP-18, 5 µm, 250 mm × 4.6 mm, MeOH/H₂O/Trifluoressigsäure 40/60/0.1, 1 mL min⁻¹, UV-Detektion bei 280 nm, Retentionszeit der isolierten Verbindung, des enzymatisch gebildeten Produkts und von authentischem **3**: 13.7 min.
- [13] K.-H. van Pée, O. Salcher, F. Lingens, *Liebigs Ann. Chem.* **1981**, 233–239.
- [14] HPLC-Analyse von **4**: LiChrospher 100, RP-18, 5 µm, 250 mm × 4.6 mm, MeOH/H₂O 60:40, 0.8 mL min⁻¹, UV-Detektion bei 280 nm, Retentionszeit von enzymatisch gebildetem Produkt und von **4**: 10.0 min.
- [15] K.-H. van Pée, O. Salcher, P. Fischer, M. Bokel, F. Lingens, *J. Antibiot.* **1983**, *36*, 1735–1742.

Boratabenzol-Zirconium(II)-Komplexe: eine ungewöhnliche Anellierung mit Ethinen**

Arthur J. Ashe III,* Saleem Al-Ahmad, Jeff W. Kampf
und Victor G. Young, Jr.

Professor Gerhard E. Herberich zum 60. Geburtstag gewidmet

1-Substituierte Boratabenzole können als anionische Sechs-π-Elektronen-Liganden für eine Vielzahl von Metallen dienen.^[1] Die gut untersuchten Komplexe der späten Übergangsmetalle, z. B. **1**^[2] und **2**,^[3] sind den entsprechenden Cyclopentadienyl-Metall-Verbindungen sehr ähnlich. Komplexe der frühen Übergangsmetalle wurden weit seltener untersucht. Vor kurzem berichteten wir über den ersten Zirkonium(IV)-Boratabenzol-Komplex, **3a**, der nach Aktivierung mit Methylaluminoxan Ethylen mit der gleichen Aktivität wie [Cp₂ZrCl₂] polymerisiert.^[4] Da Cp₂Zr^{II}-Verbindungen in organischen Synthesen besonders nützlich sind,^[5] ist eine Untersuchung der analogen Boratabenzol-Zr^{II}-Komplexe sinnvoll. Wir haben den Boratabenzol-Zr^{II}-Komplex **4b** synthetisiert und konnten die PMe₃-Liganden unter sehr milden Bedingungen ersetzen. Die Reaktion von **4b** mit Acetylen hat eine Anellierung zum Komplex **5** zur Folge, der den neuen Liganden 4a-Phenyl-8aH-4a-boratanaphthalin enthält.



Die Reaktion von **3a** und **3b**^[4b] mit Butyllithium in Ether und PMe₃ im Überschuß liefert die Zirkoniumderivate **4a** bzw. **4b** in 70 bzw. 75% Ausbeute.^[5, 6] Im Gegensatz zu den entsprechenden Reaktionen von [Cp₂ZrCl₂] wurde weder das vermutete Zwischenprodukt, ein (η²-1-Butenyl)-Zr-Komplex,^[6b] noch Zr^{III}-verbrückte Produkte nachgewiesen.^[7]

Die Struktur von **4a** wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse bestimmt (Abb. 1).^[8] Der Vergleich der Strukturen von **4a** und **3a** verdeutlicht die Unterschiede zwischen den analogen Zr^{II}- und Zr^{IV}-koordinierten Boratabenzolen. In beiden Molekülen sind die Koordinationssphären der Metallzentren pseudotetraedrisch, wie es für gebogene Metallocene der Gruppe 4 typisch ist. Die B-Zr-Abstände in **3a** (2.980(7) Å) und **4a** (2.830(3) Å) sind bei den Zr^{IV}-Derivaten jedoch größer und die B-N-Abstände (**3a** 1.396(6), **4a** 1.438(3) Å) sind kleiner. Offenbar wird das stärker elektronenziehende Zr^{IV}-Atom vom Boratom abgestoßen.^[4, 9] Folglich sind die Boratabenzolliganden in **3a** η⁵ und in **4a** η⁶ an das Zentralmetall gebunden.

Bei Raumtemperatur gibt es im ¹H-NMR-Spektrum (Tabelle 1) einer Lösung von äquimolaren Mengen **4b** und PMe₃ in

[*] Prof. Dr. A. J. Ashe III, Dr. S. Al-Ahmad, Dr. J. W. Kampf
Department of Chemistry, University of Michigan
Ann Arbor, MI 48109-1055 (USA)
Telefax: Int. + 313/747-4865
E-mail: ajashe@umich.edu

Dr. V. G. Young, Jr.
Department of Chemistry, University of Minnesota
Minneapolis, MN 55455-0431 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation und vom Petroleum Research Fund, verwaltet von der American Chemical Society, gefördert.

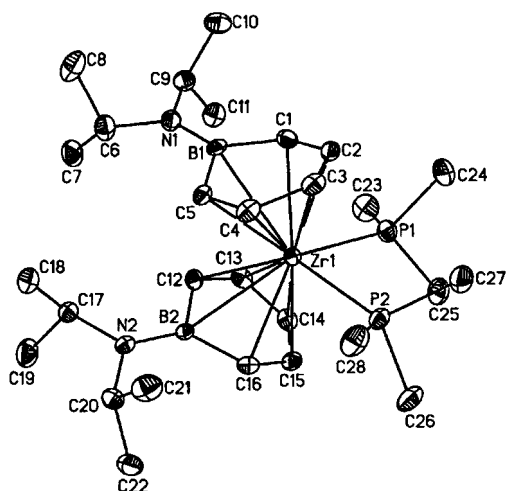


Abb. 1. Molekülstruktur von **4a** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Zr–C 2.506(21), Zr–B 2.830(3), Zr–P 2.742(9), B–C 1.544(4), B–N 1.438(3), C–C (Ring) 1.419(4).

Tabelle 1. NMR-spektroskopische Daten von **4–9** [a, b].

4a: ^1H -NMR (360 MHz, C_6D_6): δ = 0.72 (br., PMe), 1.18 (br., CMe), 3.80 (br. d, J = 10, H_a), 4.95 (br., H_b), 5.95 (br., H_c). Weitere Signale sind sehr breit; ^{13}C -NMR (90.6 MHz, C_6D_6): δ = 21.3 (CMe), 24.1 (br., PMe), 101.2 (C_a), C_c , C_v , CHMe_2 nicht detektiert; ^{11}B -NMR (115.5 MHz, C_6D_6): δ = 24.5; ^{31}P -NMR (145.8 MHz, C_6D_6): δ = –10.2

4b: ^1H -NMR (360 MHz, C_6D_6): δ = 0.67 (d, J = 5.2, PMe), 4.85 (br. t, H_a), 5.15 (br., H_b), 5.04 (br. d, J = 10.5, H_c), 7.26 (t, J = 7.2, p -H), 7.43 (t, J = 7.2, m -H), 7.72 (d, J = 7.2, o -H); ^{13}C -NMR (90.6 MHz, C_6D_6): δ = 22.1 (d, J = 16.4, PMe_3), 100.2 (br., C_a), 103.9 (C_b), 107.0 (C_c), 128.8, 132.6, 133.6 (Ph), C_{ipso} nicht detektiert; ^{11}B -NMR (115.5 MHz, C_6D_6): δ = 27.5; ^{31}P -NMR (145.8 MHz, C_6D_6): δ = –5.8

5: ^1H -NMR (500 MHz, C_6D_6): δ = 1.05 (br. m, H_{17}), 3.60 (dd, J = 7.0, 5.4, $\text{H}_{16,27}$), 4.35 (d, J = 10.4, $\text{H}_{13,24}$), 4.57 (t, J = 7.0, $\text{H}_{15,26}$), 4.76 (tt, J = 6.6, 1.6, H_{10}), 5.34 (dd, J = 10.4, 7.0, $\text{H}_{14,25}$), 5.41 (d, J = 9.4, $\text{H}_{8,12}$), 5.73 (dd, J = 9.6, 7.0, $\text{H}_{9,11}$), 7.02 (br. d, J = 7.1, $\text{H}_{19,23}$), 7.08 (tt, J = 7.3, 3.6, H_{21}), 7.15 (t, J = 7.3, $\text{H}_{20,22}$), 7.32 (tt, J = 7.3, 2.6, H_4), 7.40 (t, J = 7.3, $\text{H}_{3,5}$), 7.75 (d, J = 7.3, $\text{H}_{2,6}$); ^{13}C -NMR (90.6 MHz, C_6D_6): δ = 16.1 (C_{17}), 69.8 ($\text{C}_{16,27}$), 92.3 ($\text{C}_{15,26}$), 100.3 (C_{10}), 104.1 ($\text{C}_{14,25}$), 106.9 ($\text{C}_{13,24}$), 115.7 ($\text{C}_{9,11}$), 125.7 ($\text{C}_{20,22}$), 129.1 ($\text{C}_{3,5}$), 131.6 ($\text{C}_{19,23}$), 132.5 ($\text{C}_{2,6}$), $\text{C}_{1,4,18,21}$ nicht detektiert; ^{11}B -NMR (115.5 MHz, C_6D_6): δ = 28.7 (B_1), –23.8 (B_2)

6: ^1H -NMR (360 MHz, C_6D_6): δ = 0.62 (d, J = 2.8, PMe), 1.26 (br., PCH_2), 4.50 (d, J = 10.5, H_a), 4.61 (t, J = 6.5, H_b), 5.56 (dd, J = 10.5, 6.5, H_c), 7.25 (t, J = 7.2 Hz, p -H), 7.32 (t, J = 7.2 Hz, m -H), 7.87 (d, J = 7.2, o -H); ^{13}C -NMR (90.6 MHz, C_6D_6): δ = 18.2 (d, J = 7, PMe), 31.6 (br., PCH_2), 93.9 (br., C_a), 100.0 (C_c), 106.8 (C_b), 108.3 (p -C), 128.0 (m -C), 132.9 (o -C), C_{ipso} nicht detektiert; ^{11}B -NMR (115.5 MHz, C_6D_6): δ = 28.3; ^{31}P -NMR (145.8 MHz, C_6D_6): δ = 18.4

7: ^1H -NMR (360 MHz, C_6D_6): δ = –0.08 (ZrMe), 6.33 (t, J = 6.3, H_a), 6.39 (m, H_b), 6.52 (m, H_c), 7.05 (m, H_{BPh}), 7.28 (t, J = 7.2, p -H), 7.37 (t, J = 7.2, m -H), 7.87 (d, J = 7.2, o -H); ^{13}C -NMR (90.6 MHz, C_6D_6): δ = 112 (C_v), 128.9 (m -C), 130.3 (p -C), 133.5 (o -C), 139.8 (H_a), 142.5 (H_b), C_a , C_{ipso} nicht detektiert; ^{11}B -NMR (115.5 MHz, C_6D_6): δ = 35.8

8: ^1H -NMR (360 MHz, C_6D_6): δ = 6.26 (t, J = 6.8, H_a), 6.40 (d, J = 11.0, H_b), 6.91 (dd, J = 11.0, 7.0, H_c), 6.85 (t, J = 7.2, SPh), 6.89 (t, J = 7.2, SPh), 7.07 (t, J = 7.2, BPh), 7.32 (t, J = 7.2, BPh), 7.70 (d, J = 7.2, SPh), 7.89 (d, J = 7.2, BPh); ^{13}C -NMR (90.6 MHz, C_6D_6): δ = 117.7 (C_v), 125.1 (br., C_a), 128.8 (BPh), 129.1 (BPh), 129.7 (SPh), 130.3 (SPh), 132.8 (SPh), 133.8 (BPh), 137.8 (SPh- C_{ipso}), 139.0 (C_b), BPh- C_{ipso} nicht detektiert; ^{11}B -NMR (115.5 MHz, C_6D_6): δ = 36.8

9: ^1H -NMR (300 MHz, C_6D_6): δ = 1.35 (br., H_{17}), 1.57 (s, Me), 1.71 (s, Me), 1.79 (s, Me), 2.07 (s, Me), 3.71 (dd, J = 7.2, 6.0, H_{16}), 4.23 (d, J = 10.4, H_{13}), 4.57 (t, J = 7.3, H_{15}), 4.87 (tt, J = 7.0, 1.7, H_{10}), 5.31 (m, H_{14}), 5.36, 5.45 (ddd, J = 10.3, 3.5, 1.7, $\text{H}_{8,12}$), 5.63, 5.69 (m, $\text{H}_{9,11}$), 7.01 (br. d, J = 7.2, $\text{H}_{19,23}$), 7.09 (t, J = 7.2, H_{21}), 7.17 (t, J = 7.2, $\text{H}_{20,22}$), 7.28 (t, J = 7.2, H_4), 7.37 (t, J = 7.2, $\text{H}_{3,5}$), 7.70 (t, J = 7.2, $\text{H}_{2,6}$); ^{13}C -NMR (90.5 MHz, C_6D_6): δ = 16.8, 17.6, 20.4, 21.5 (Me), 26.0 (C_{17}), 59.0 (C_{27}), 78.0 (C_{16}), 93.1 (C_{10}), 98.4 (C_{15}), 102.1 (C_{25}), 106.0 (C_{26}), 106.6 (C_{24}), 105.8 (C_{14}), 109.0 (C_8), 109.2 (C_{12}), 114.5 (C_{13}), 118.6 (C_{11}), 119.0 (C_9), 125.6 ($\text{C}_{20,22}$), 128.8 ($\text{C}_{3,5}$), 132.1 ($\text{C}_{19,23}$), 132.7 ($\text{C}_{2,6}$), $\text{C}_{1,4,18,21}$ nicht detektiert; ^{11}B -NMR (115.5 MHz, C_6D_6): δ = 30.2 (B_1), –19.6 (B_2)

[a] Für die Zuordnung der Signale von **5** und **9** wurde die kristallographische Numerierung verwendet (siehe Abb. 2). [b] Kopplungskonstanten in Hz.

Toluol zwei PMe_3 -Signale (δ = 0.58, 0.78), die beim Erhitzen auf 57 °C reversibel zu einem Signal (δ = 0.70) koaleszieren. Die PMe_3 -Liganden werden also schnell ausgetauscht. Beide PMe_3 -Gruppen von **4b** werden leicht durch den Chelatliganden 1,2-Bis(dimethylphosphino)ethan ersetzt. Dabei wird **6** in 75% Ausbeute gebildet.^[7, 10, 11] Die Reaktion von **4b** mit Methyljodid liefert das Produkt der oxidativen Addition **7**.^[7, 10, 11] dessen charakteristisches ^1H -NMR-Spektrum fünf nicht äquivalente Ringprotonen aufweist.^[4a] Die Reaktion von **4b** mit Diphenyldisulfid verläuft ähnlich, und man erhält unter Spaltung der S-S-Bindung **8** in 72% Ausbeute.^[12, 13] Diese Reaktionen von **4b** sind zu den entsprechenden Reaktionen von $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{PMe}_3)_2]$ und $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)_2]$ analog.

Die Reaktion von **4b** mit Acetylen verläuft schnell zum Addukt **5** als kristallinem Feststoff in 75% Ausbeute und unter Bildung von etwas Polyacetylen.

2-Butin reagiert in gleicher Weise mit **4b** zu **9**, aber es entstehen keine Polyacetylene. Da die ^1H -, ^{11}B - und ^{13}C -NMR-Spektren von **5** unvereinbar mit dem erwarteten Metallacyclopentadien **10** sind,^[5, 7, 14] haben wir eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt.^[8] Sie verdeutlicht, daß sich zwei Acetylenmoleküle an einen der 1-Phenylboratabenzolringe addiert haben unter Bildung des neuen 4a-Phenyl-8aH-4a-boratanaphthalin-Liganden (Abb. 2). Das Zirkoniumatom ist an die Butadieneinheiten (C_{13} – C_{16} und C_{24} – C_{27}) π -koordiniert und η^6 an das Phenylboratabenzol gebunden. Der Komplex **5** liegt als Zwitterion mit einer positiven Formalladung am Zirkoniumatom vor, die die negative Ladung am Boratom ausgleicht.^[15]

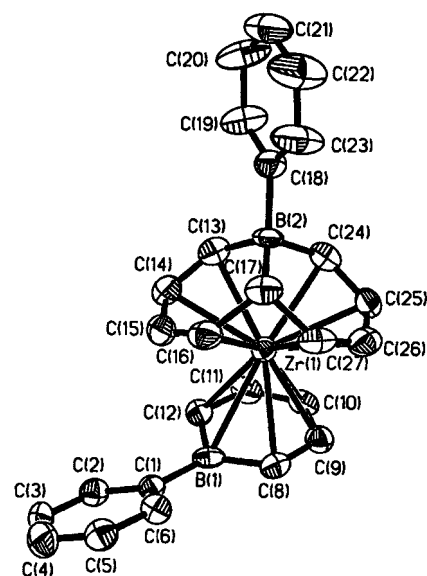
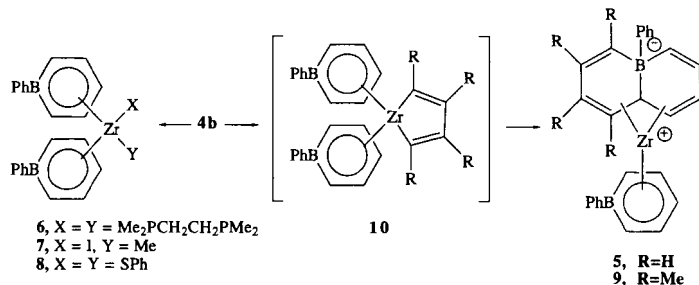


Abb. 2. Molekülstruktur von **5** im Kristall. Ausgewählte Atomabstände [Å]: Zr–B1 2.683(7), Zr–C (Boratabenzol) 2.498(7)–2.553(7), Zr–B2 2.508(7), Zr–C17 2.390(7), Zr–C (Diene) 2.401(7)–2.495(7), C–C (Diene) 1.356(9)–1.463(10), C_{16} – C_{17} 1.517(9), C_{17} – C_{27} 1.502(9), B2– C_{13} 1.620(10), B2– C_{17} 1.706(9), B2– C_{18} 1.624(10), B2– C_{24} 1.645(10).

Die Boratstruktur wird durch das charakteristische Hochfeldsignal^[16] (δ = –23.8) im ^{11}B -NMR-Spektrum von **5** bestätigt (Tabelle 1). Die Abstände von den Atomen C_{17} und B_2 zum Zr-Atom sind im Bereich von Bindungslängen (C_{17} –Zr 2.390(7), B_2 –Zr 2.508(7) Å). Das Elektronendefizit am Zirkoniumatom wird möglicherweise zum Teil durch Bindungen zu diesen Atomen kompensiert, worauf auch die lange B_2 – C_{17} -Bindung hindeutet. Die C–Zr-Bindungslängen einiger elektrophiler $\text{Cp}_2\text{Zr}^{\text{IV}}$ -Derivate liegen ebenfalls im Bereich von 2.39–

2.58 Å,^[17, 18] aber **5** ist unseres Wissens die erste Zirkonium^{II}-Verbindung dieser Art.

Die Bildung von **5** durch Addition von zwei Acetylenmolekülen an einen Boratabenzolring ist neuartig. Wir nehmen an, daß die Reaktion über den Metallacyclus **10**^[15–7, 10] verläuft, der sich nach Übertragung einer Alkenyleinheit an das elektrophile Boratom und einer Carbometallierung am α -C-Atom durch die Zirkonium-Dienyl-Gruppe zu **5** umlagert.



Experimentelles

4a: Eine Lösung von **3a** (100 mg, 0.19 mmol) und PMe₃ (150 mg, 1.9 mmol) in 20 mL Ether wurde bei –78 °C mit Butyllithium (0.13 mmol) in 150 µL Hexan versetzt. Die Mischung wurde 1 h bei –78 °C gerührt und dann in 1 h auf 25 °C erwärmt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Pentan extrahiert. Beim Abkühlen auf –20 °C erhielt man **4a** in Form grüner Kristalle (81 mg, 70%). Schmp. 195 °C; befriedigende C,H,N-Analyse.

4b: **3b** wurde wie für **3a** beschrieben in **4b** überführt (84%). Man erhielt ein braunes Pulver. Schmp. 91 °C; hochauflösendes EI-MS: ber. für C₂₈H₃₈¹¹B₂P₂⁹⁰Zr: 548.1682; gefunden: 548.1626.

6: Ein Überschuß (100 µL) von 1,2-Bis(dimethylphosphino)ethan wurde zu einer Lösung von **4b** (100 mg, 0.18 mmol) in 8 mL Toluol gegeben. Nach 2 h bei 25 °C wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in Pentan aufgenommen. Abkühlen auf –78 °C ergab **6** als braunroten Feststoff (75 mg, 75%). Hochauflösendes EI-MS: ber. für C₂₈H₃₈¹¹B₂P₂⁹⁰Zr: 546.1525; gefunden: 546.1526.

7: Eine Lösung von **4b** (100 mg, 0.18 mmol) in 5 mL Toluol wurde bei 25 °C mit Methyljodid (130 mg, 0.91 mmol) versetzt. Nach 2 h wurde das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand mit Hexan extrahiert. Beim Abkühlen auf –20 °C erhielt man **7** (76 mg, 77%). Schmp. 105 °C; hochauflösendes EI-MS: ber. für C₂₂H₂₀¹¹B₂I⁹⁰Zr (M⁺ – CH₃): 522.9843; gefunden: 522.9827.

8: Eine Lösung von **4b** (60 mg, 0.11 mmol) in 5 mL Toluol wurde mit Diphenyldisulfid (30 mg, 0.13 mmol) versetzt. Die Mischung wurde 2 h bei 25 °C gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand mit Pentan extrahiert. Beim Abkühlen auf –78 °C erhielt man **8** (50 mg, 72%) als Feststoff. Schmp. 147 °C; hochauflösendes EI-MS: ber. für C₃₄H₃₀¹¹B₂S₂⁹⁰Zr: 614.1022; gefunden: 614.1041.

5: Eine Lösung von **4b** (200 mg, 0.36 mmol) in 10 mL Toluol wurde bei 25 °C 2 h unter Acetylen (1 atm) gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Pentan extrahiert. Abkühlen der Extrakte auf –20 °C lieferte **5** (100 mg, 62%) als dunkelrote Kristalle. Schmp. 207 °C; hochauflösendes EI-MS: ber. für C₂₆H₂₂¹¹B₂⁹⁰Zr (M⁺ – 2H): 446.0955; gefunden: 446.0961.

9: Wie für **5** beschrieben lieferte die Reaktion von **4b** mit 2-Butin **9** (68%) [19]. Schmp. 138 °C; hochauflösendes EI-MS: ber. für C₃₀H₃₂¹¹B₂⁹⁰Zr: 504.1737; gefunden: 504.1737.

Eingegangen am 25. März 1997 [Z 10279]

Stichworte: Agostische Wechselwirkungen · Bor · Heterocyclen · Zirkonium

- a) G. E. Herberich, G. Greiss, H. F. Heil, *Angew. Chem.* **1970**, *82*, 838; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1970**, *9*, 805; b) G. E. Herberich in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 1 (Hrsg.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon, Oxford, **1982**, S. 381; c) G. E. Herberich, H. Ohst, *Adv. Organomet. Chem.* **1986**, *25*, 199; d) G. E. Herberich in *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Vol. 1 (Band-Hrsg.: C. E. Housecroft), Pergamon, Oxford, **1995**, S. 197.
- A. J. Ashe III, E. Meyers, P. Shu, T. Von Lehmann, J. Bastide, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 6865.
- G. E. Herberich, H. J. Becker, *Angew. Chem.* **1973**, *85*, 817; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, *12*, 764.
- a) G. C. Bazan, G. Rodriguez, A. J. Ashe III, S. Al-Ahmad, C. Müller, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2291; b) G. C. Bazan, G. Rodriguez, A. J. Ashe III, S. Al-Ahmad, J. W. Kampf, *Organometallics*, **1997**, *16*, 2992.
- a) R. D. Broene, S. L. Buchwald, *Science* **1993**, *261*, 1696; S. L. Buchwald, R. B. Nielsen, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 1047; J. H. Tidwell, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 11797; b) E. Negishi, *Acc. Chem. Res.* **1987**, *20*, 65; E. Negishi, D. Choueiry, T. B. Nguyen, D. R. Swanson, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9751; c) P. J. Fagan, W. A. Nugent, J. C. Calabrese, *ibid.* **1994**, *116*, 1880; d) G. Erker, *Acc. Chem. Res.* **1984**, *17*, 103.
- a) E. Negishi, F. E. Cederbaum, T. Takahashi, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 2829; b) E. Negishi, D. R. Swanson, F. E. Cederbaum, T. Takahashi, *ibid.* **1987**, *28*, 917; c) P. Binger, P. Müller, R. Bann, A. Rufinska, B. Gabor, C. Krüger, P. Betz, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1035.
- L. B. Kool, M. D. Rausch, H. G. Alt, M. Herberhold, B. Honold, U. Thewalt, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *320*, 37.
- Kristallstrukturanalyse von **4a**: Triklin, Raumgruppe P $\bar{1}$, $a = 10.8156(10)$, $b = 11.3629(10)$, $c = 15.019(2)$ Å, $\alpha = 74.236(7)^\circ$, $\beta = 77.967(8)^\circ$, $\gamma = 66.813(6)^\circ$, $V = 1622.1(3)$ Å³, $Z = 2$ ($\rho_{\text{ber.}} = 1.219$ g cm^{–3}), $T = 178(2)$ K, (MoK α , $\lambda = 0.71073$ Å, $\mu = 16.22$ cm^{–1}); 6330 unabhängige Reflexe wurden verfeinert (SHELXTL-93); $R(I \geq 2\sigma(I))$: $R_1 = 0.0360$, $wR_2 = 0.0987$. GOF = 1.179. (Alle Daten): $R_1 = 0.0411$, $wR_2 = 0.1032$. Kristallstrukturanalyse von **5**: Monoklin, Raumgruppe P2₁/c, $a = 25.0086(9)$, $b = 8.1319(3)$, $c = 20.9628(8)$ Å, $\beta = 104.0970(10)^\circ$, $V = 4134.8(3)$ Å³, $Z = 8$ ($\rho_{\text{ber.}} = 1.444$ g cm^{–3}), $T = 173(2)$ K, (MoK α , $\lambda = 0.71073$ Å, $\mu = 16.22$ cm^{–1}), 7171 unabhängige Reflexe wurden verfeinert (SHELXTL-V 5.0); $R(I \geq 2\sigma(I))$: $R_1 = 0.0801$, $wR_2 = 0.1103$, GOF = 1.083. (Alle Daten): $R_1 = 0.1506$, $wR_2 = 0.1369$. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturdaten) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication“ Nr. CCDC-100254 (**4a**) und Nr. CCDC-100279 (**5**) beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336-033; E-mail: deposit@chemcrs.cam.ac.uk).
- A. J. Ashe III, J. W. Kampf, C. Müller, M. Schneider, *Organometallics* **1996**, *15*, 387.
- K. I. Gell, J. Schwartz, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2687.
- G. S. Girolami, G. Wilkinson, M. Thornton-Pett, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, 2347.
- G. Fochi, G. Guidi, C. Floriani, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, 1253.
- W. A. Howard, T. M. Trnka, G. Parkin, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 5900.
- H. G. Alt, C. E. Denner, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *390*, 53.
- Einige vergleichbare Zirkonocen-Bor-Zwitterionen wurden beschrieben: G. Erker, W. Ahlers, R. Fröhlich, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5853; J. Ruwwe, G. Erker, R. Fröhlich, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 108; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 80.
- B. Wrackmeyer, *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* **1988**, *20*, 1.
- Y. Sun, W. E. Piers, S. J. Rettig, *Organometallics* **1996**, *15*, 4110; R. E. von H. Spence, D. J. Parks, W. E. Piers, M.-A. MacDonald, M. J. Zaworotko, S. J. Rettig, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1337; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1230; R. F. Jordan, *Adv. Organomet. Chem.* **1991**, *32*, 325.
- U. Radius, S. J. Silverio, R. Hoffmann, R. Gleiter, *Organometallics* **1996**, *15*, 3737.
- Die Reaktion von 2-Butin mit **4a** führt zu einem analogen, aber labileren Produkt, das durch NMR-Spektroskopie nachgewiesen wurde.