

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-1201-Kationenaustauscher-Säule (Volumen 25 mL) aufgetragen, die mit 0.35 M Citrat-Puffer (pH 5.3) äquilibriert worden war. Nach der Elution mit 1 proz. 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 Gesamtvolume 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 enthielt, 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 Gesamtvolume 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

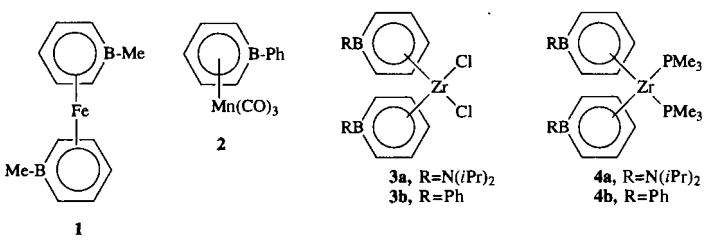
- [1] P. D. Shaw, L. P. Hager, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 6527–6528.
- [2] L. P. Hager, D. R. Morris, F. S. Brown, H. Eberwein, *J. Biol. Chem.* **1966**, *241*, 1769–1777.
- [3] K.-H. van Pee, *Annu. Rev. Microbiol.* **1996**, *50*, 119–166.
- [4] M. C. R. Franssen, *Biocatalysis* **1994**, *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 Pee, *Microbiology* **1996**, *142*, 2129–2135.
- [9] K.-H. van Pee, 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 Pee, J. M. Ligon, *Appl. Environ. Microbiol.* **1997**, *63*, 2147–2154.
- [12] HPLC-Analyse von **3**: LiChrospher 100, RP-18, 5 μm , 250 mm \times 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 Pee, O. Salcher, F. Lingens, *Liebigs Ann. Chem.* **1981**, 233–239.
- [14] HPLC-Analyse von **4**: LiChrospher 100, RP-18, 5 μm , 250 mm \times 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 Pee, O. Salcher, P. Fischer, M. Bokel, F. Lingens, *J. Antibiot.* **1983**, *36*, 1735–1742.

Boratabenzol-Zirconium(IV)-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 Zirconium(IV)-Boratabenzol-Komplex, **3a**, der nach Aktivierung mit Methylaluminoxan Ethylen mit der gleichen Aktivität wie $[\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2]$ polymerisiert.^[4] Da $\text{Cp}_2\text{Zr}^{\text{II}}$ -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-borata-naphthalin enthält.



Die Reaktion von **3a** und **3b**^[4b] mit Butyllithium in Ether und PMe₃ im Überschuss liefert die Zirconiumderivate **4a** bzw. **4b** in 70 bzw. 75% Ausbeute.^[5, 6] Im Gegensatz zu den entsprechenden Reaktionen von $[\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2]$ wurde weder das vermutete Zwischenprodukt, ein (η^2 -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** η^5 und in **4a** η^6 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.

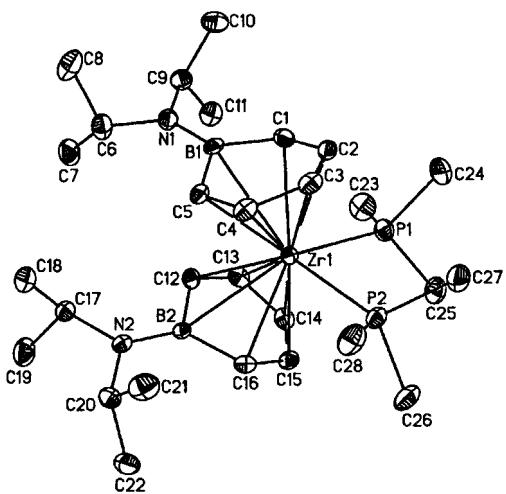


Abb. 1. Molekülstruktur von **4a** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Zr-C 2.506(21), Zr-B 2.830(3), Zr-P 2.742(9), B-C 1.544(4), B-N 1.438(3), C-C (Ring) 1.419(4).

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

4a: ¹H-NMR (360 MHz, C₆D₆): δ = 0.72 (br., PMe), 1.18 (br., CMe), 3.80 (br. d, J = 10, H_a), 4.95 (br., H_a), 5.95 (br., H_b). Weitere Signale sind sehr breit; ¹³C-NMR (90.6 MHz, C₆D₆): δ = 21.3 (CMe), 24.1 (br., PMe), 101.2 (C_p, C_s, C_v, CHMe₂ nicht detektiert); ¹¹B-NMR (115.5 MHz, C₆D₆): δ = 24.5; ³¹P-NMR (145.8 MHz, C₆D₆): δ = -10.2

4b: ¹H-NMR (360 MHz, C₆D₆): δ = 0.67 (d, J = 5.2, PMe), 4.85 (br. t, H_a), 5.15 (br., H_p), 5.04 (br. d, J = 10.5, H_a), 7.26 (t, J = 7.2, p-H), 7.43 (t, J = 7.2, m-H), 7.72 (d, J = 7.2, o-H); ¹³C-NMR (90.6 MHz, C₆D₆): δ = 22.1 (d, J = 16.4, PMe₃), 100.2 (br., C_p), 103.9 (C_p), 107.0 (C_v), 128.8, 132.6, 133.6 (Ph), C_{ipso} nicht detektiert; ¹¹B-NMR (115.5 MHz, C₆D₆): δ = 27.5; ³¹P-NMR (145.8 MHz, C₆D₆): δ = -5.8

5: ¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ = 1.05 (br. m, H17), 3.60 (dd, J = 7.0, 5.4, H16,27), 4.35 (d, J = 10.4, H13,24), 4.57 (t, J = 7.0, H15,26), 4.76 (tt, J = 6.6, 1.6, H10), 5.34 (dd, J = 10.4, 7.0, H14,25), 5.41 (d, J = 9.4, H8,12), 5.73 (dd, J = 9.6, 7.0, H9,11), 7.02 (br. d, J = 7.1, H19,23), 7.08 (t, J = 7.3, 3.6, H21), 7.15 (t, J = 7.3, H20,22), 7.32 (tt, J = 7.3, 2.6, H4), 7.40 (t, J = 7.3, H3,5), 7.75 (d, J = 7.3, H2,6); ¹³C-NMR (90.6 MHz, C₆D₆): δ = 16.1 (C17), 69.8 (C16,27), 92.3 (C15,26), 100.3 (C10), 104.1 (C14,25), 106.9 (C13,C24), 115.7 (C9,11), 125.7 (C20,22), 129.1 (C3,5), 131.6 (C19,23), 132.5 (C2,6), C1,C4,C18,C21 nicht detektiert; ¹¹B-NMR (115.5 MHz, C₆D₆): δ = 28.7 (B1), -23.8 (B2)

6: ¹H-NMR (360 MHz, C₆D₆): δ = 0.62 (d, J = 2.8, PMe), 1.26 (br., PCH₂), 4.50 (d, J = 10.5, H_a), 4.61 (t, J = 6.5, H_v), 5.56 (dd, J = 10.5, 6.5, H_p), 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); ¹³C-NMR (90.6 MHz, C₆D₆): δ = 18.2 (d, J = 7, PMe), 31.6 (br., PCH₂), 93.9 (br., C_a), 100.0 (C_v), 106.8 (C_p), 108.3 (p-C), 128.0 (m-C), 132.9 (o-C), C_{ipso} nicht detektiert; ¹¹B-NMR (115.5 MHz, C₆D₆): δ = 28.3; ³¹P-NMR (145.8 MHz, C₆D₆): δ = 18.4

7: ¹H-NMR (360 MHz, C₆D₆): δ = -0.08 (ZrMe), 6.33 (t, J = 6.3, H_a), 6.39 (m, H_b), 6.52 (m, H_a), 7.05 (m, H_{b,p}), 7.28 (t, J = 7.2, p-H), 7.37 (t, J = 7.2, m-H), 7.87 (d, J = 7.2, o-H); ¹³C-NMR (90.6 MHz, C₆D₆): δ = 112 (C_v), 128.9 (m-C), 130.3 (p-C), 133.5 (o-C), 139.8 (H_b), 142.5 (H_b), C_a, C_{ipso} nicht detektiert; ¹¹B-NMR (115.5 MHz, C₆D₆): δ = 35.8

8: ¹H-NMR (360 MHz, C₆D₆): δ = 6.26 (t, J = 6.8, H_a), 6.40 (d, J = 11.0, H_a), 6.91 (dd, J = 11.0, 7.0, H_b), 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); ¹³C-NMR (90.6 MHz, C₆D₆): 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_p), BPh-C_{ipso} nicht detektiert; ¹¹B-NMR (115.5 MHz, C₆D₆): δ = 36.8

9: ¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆): δ = 1.35 (br., H17), 1.57 (s, Me), 1.71 (s, Me), 1.79 (s, Me), 2.07 (s, Me), 3.71 (dd, J = 7.2, 6.0, H16), 4.23 (d, J = 10.4, H13), 4.57 (t, J = 7.3, H15), 4.87 (tt, J = 7.0, 1.7, H10), 5.31 (m, H14), 5.36, 5.45 (ddd, J = 10.3, 3.5, 1.7, H8,12), 5.63, 5.69 (m, H9,11), 7.01 (br. d, J = 7.2, H19,23), 7.09 (t, J = 7.2, H21), 7.17 (t, J = 7.2, H20,22), 7.28 (t, J = 7.2, H4), 7.37 (t, J = 7.2, H3,5), 7.70 (t, J = 7.2, H2,6); ¹³C-NMR (90.5 MHz, C₆D₆): δ = 16.8, 17.6, 20.4, 21.5 (Me), 26.0 (C17), 59.0 (C27), 78.0 (C16), 93.1 (C10), 98.4 (C15), 102.1 (C25), 106.0 (C26), 106.6 (C24), 105.8 (C14), 109.0 (C8), 109.2 (C12), 114.5 (C13), 118.6 (C11), 119.0 (C9), 125.6 (C20,22), 128.8 (C3,5), 132.1 (C19,23), 132.7 (C2,6), C1,C4,C18,C21 nicht detektiert; ¹¹B-NMR (115.5 MHz, C₆D₆): δ = 30.2 (B1), -19.6 (B2)

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

Toluol zwei PMe₃-Signale (δ = 0.58, 0.78), die beim Erhitzen auf 57 °C reversibel zu einem Signal (δ = 0.70) koaleszieren. Die PMe₃-Liganden werden also schnell ausgetauscht. Beide PMe₃-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 Methyliodid 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 [Cp₂Zr(PMe₃)₂] und [Cp₂Ti(PMe₃)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-, ¹¹B- und ¹³C-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 Zirconiumatom ist an die Butadieneinheiten (C13–C16 und C24–C27) π -koordiniert und η^6 an das Phenylboratabenzol gebunden. Der Komplex **5** liegt als Zwitterion mit einer positiven Formalladung am Zirconiumatom vor, die die negative Ladung am Boratom ausgleicht.^[15]

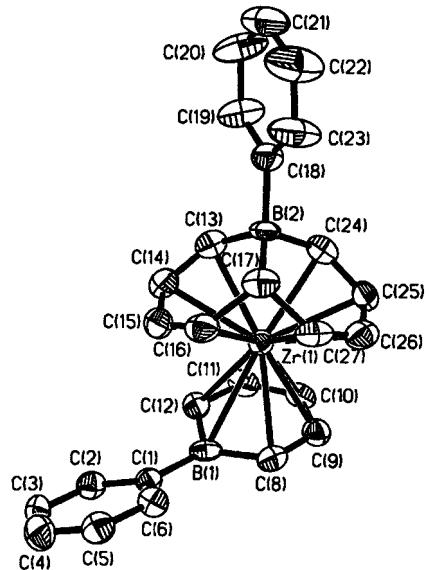
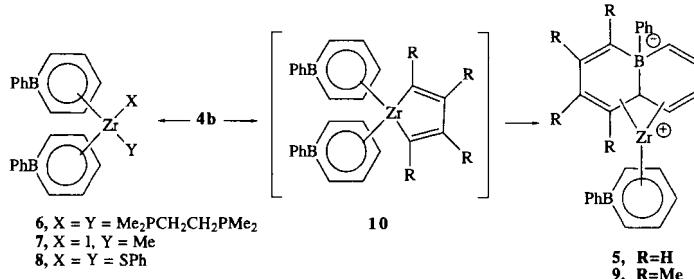


Abb. 2. Molekülstruktur von **5** im Kristall. Ausgewählte Atomabstände [Å]: Zr-B1 2.683(7), Zr-C (Boratabenzol) 2.498(7)–2.553(7), Zr-B2 2.508(7), Zr-C17 2.390(7), Zr-C (Diene) 2.401(7)–2.495(7), C-C (Diene) 1.356(9)–1.463(10), C16-C17 1.517(9), C17-C27 1.502(9), B2-C13 1.620(10), B2-C17 1.706(9), B2-C18 1.624(10), B2-C24 1.645(10).

Die Boratstruktur wird durch das charakteristische Hochfeldsignal^[16] (δ = -23.8) im ¹¹B-NMR-Spektrum von **5** bestätigt (Tabelle 1). Die Abstände von den Atomen C17 und B2 zum Zr-Atom sind im Bereich von Bindungslängen (C17-Zr 2.390(7), B2-Zr 2.508(7) Å). Das Elektronendefizit am Zirconiumatom wird möglicherweise zum Teil durch Bindungen zu diesen Atomen kompensiert, worauf auch die lange B2-C17-Bindung hindeutet. Die C-Zr-Bindungslängen einiger elektrophiler Cp₂Zr^{IV}-Derivate liegen ebenfalls im Bereich von 2.39–

2.58 Å^[17, 18] aber **5** ist unseres Wissens die erste Zirconium^{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**^[5–7, 10] verläuft, der sich nach Übertragung einer Alkenyleinheit an das elektrophile Boratom und einer Carbometallierung am α -C-Atom durch die Zirconium-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 · Zirconium

- [1] 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.
- [2] A. J. Ashe III, E. Meyers, P. Shu, T. Von Lehmann, J. Bastide, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 6865.
- [3] G. E. Herberich, H. J. Becker, *Angew. Chem.* **1973**, *85*, 817; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, *12*, 764.
- [4] 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.
- [5] 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.
- [6] 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. Benn, A. Rufinska, B. Gabor, C. Krüger, P. Betz, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1035.
- [7] L. B. Kool, M. D. Rausch, H. G. Alt, M. Herberhold, B. Honold, U. Thewalt, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *320*, 37.
- [8] Kristallstrukturanalyse von **4a**: Triklin, Raumgruppe $\bar{P} \bar{T}$, $a = 10.8156(10)$, $b = 11.3629(10)$, $c = 15.019(2)$ Å, $\alpha = 74.236(7)$, $\beta = 77.967(8)$, $\gamma = 66.813(6)$ °, $V = 1622.1(3)$ 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 $P2_1/c$, $a = 25.0086(9)$, $b = 8.1319(3)$, $c = 20.9628(8)$ Å, $\beta = 104.0970(10)$ °, $V = 4134.8(3)$ 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 Struktur faktoren) 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@chemcrys.cam.ac.uk).
- [9] A. J. Ashe III, J. W. Kampf, C. Müller, M. Schneider, *Organometallics* **1996**, *15*, 387.
- [10] K. I. Gell, J. Schwartz, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2687.
- [11] G. S. Girolami, G. Wilkinson, M. Thornton-Pett, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, 2347.
- [12] G. Fochi, G. Guidi, C. Floriani, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, 1253.
- [13] W. A. Howard, T. M. Trnka, G. Parkin, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 5900.
- [14] H. G. Alt, C. E. Denner, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *390*, 53.
- [15] Einige vergleichbare Zirconocen-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.
- [16] B. Wrackmeyer, *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* **1988**, *20*, 1.
- [17] 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.
- [18] U. Radius, S. J. Silverio, R. Hoffmann, R. Gleiter, *Organometallics* **1996**, *15*, 3737.
- [19] Die Reaktion von 2-Butin mit **4a** führt zu einem analogen, aber labileren Produkt, das durch NMR-Spektroskopie nachgewiesen wurde.