

Stichwörter: Adsorption · Heterogene Katalyse · IR-Spektroskopie · Kohlenmonoxid · Zeolithe

- [1] Siehe: J. M. Thomas, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 963–989; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 913–937; P. B. Venuto, *Microporous Mater.* **1994**, *2*, 297–411; C. B. Dartt, M. E. Davis, *Catal. Today* **1994**, *19*, 151–186; I. W. C. E. Arends, R. A. Sheldon, M. Wallau, U. Schuchardt, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1190–1211; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1144–1163.
- [2] Übersicht: A. Zecchina, C. Otero Areán, *Chem. Soc. Rev.* **1996**, *25*, 187–197.
- [3] W. M. Meier, D. H. Olson, *Atlas of Zeolite Structure Types*, Butterworth-Heinemann, London, **1992**.
- [4] A. Zecchina, S. Bordiga, C. Lamberti, G. Spoto, L. Carnelli, C. Otero Areán, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 9577–9582.
- [5] P. Ugliengo, E. Garrone, A. M. Ferrari, A. Zecchina, C. Otero Areán, *J. Phys. Chem.*, eingereicht.
- [6] a) H. Böse, H. Förster, *J. Mol. Struct.* **1990**, *218*, 393–398; b) M. Katoh, T. Yamazaki, S. Ozawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1994**, *67*, 1246–1253; c) A. M. Ferrari, P. Ugliengo, E. Garrone, *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 4129–4139; d) G. Turnes Palomino, C. Otero Areán, F. Geobaldo, G. Ricchiardi, S. Bordiga, A. Zecchina, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1997**, *93*, 189–191; e) A. M. Ferrari, K. M. Neyman, N. Rösler, *J. Phys. Chem.* **1997**, *101*, 9292–9298.
- [7] N. S. Hush, M. L. Williams, *J. Mol. Spectrosc.* **1974**, *50*, 349–368.
- [8] Den Ergebnissen von Rechnungen an freien Kationen zufolge sind die Unterschiede zwischen den spezifischen Wärmen der C- und O-gebundenen Addukte vernachlässigbar klein,^[5, 6c] weshalb die übliche, zu Gleichung (2) führende Annahme $\Delta C_p^\circ = 0$ gerechtfertigt ist.
- [9] Yu. A. Tsyganenko, A. A. Tsyganenko, K. S. Smirnov, *Vib. Spectrosc.* **1993**, *6*, 15–23; Yu. A. Tsyganenko, V. A. Ermoshin, M. R. Keyser, K. S. Smirnov, A. A. Tsyganenko, *Vib. Spectrosc.* **1996**, *13*, 11–22.
- [10] D. K. Lambert, *Solid State Commun.* **1984**, *51*, 297–300.
- [11] G. Pacchioni, G. Cogliandro, P. S. Bagus, *Int. J. Quant. Chem.* **1992**, *42*, 1115–1139.
- [12] G. Schatte, H. Willner, D. Hoge, E. Knözinger, O. Schrems, *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 6025–6028.
- [13] A. J. Lupinetti, S. Fau, G. Frenking, S. H. Strauss, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 9551–9559.
- [14] R. Szostak, *Molecular Sieves*, Van Nostrand Reinhold, New York, **1989**.
- [15] M. A. Babaeva, D. S. Bystrov, A. Yu. Kovalgin, A. A. Tsyganenko, *J. Catal.* **1990**, *123*, 396–416.

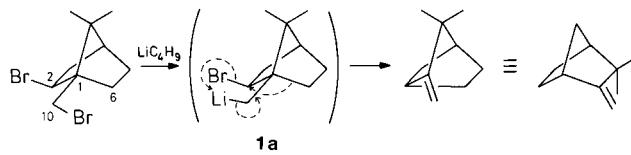
Eine neuartige, durch Eliminierung ausgelöste Wanderung: die reduktive Dibornan-Camphen-Umlagerung**

László Garamszegi und Manfred Schlosser*

Beim Konzept des „variablen Übergangszustandes“ von β -Eliminierungen^[1] betrachtet man diese als ein mechanistisches Kontinuum, das sich von E1(C⁺) bis E1cb erstreckt. Generationen von Chemikern waren davon fasziniert, und ihre Denkweise wurde tiefgreifend davon geprägt. Gemäß der Kernaussage des Konzepts lassen sich nicht nur Grundzu-

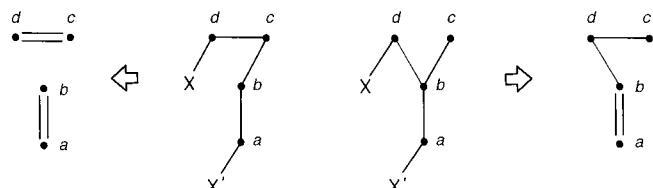
stände, sondern auch Übergangszustände als Resonanzhybride auffassen, die sich aus der Überlagerung von zwei oder mehreren Grenzstrukturen ergeben. Dieser Gedanke wurde später mit beachtlichem Erfolg auf Cycloadditionen^[2, 3] ausgedehnt und damit insbesondere ihr leichtes Zustandekommen und ihre Regioselektivität erklärt. Hier zeigen wir, daß selbst komplizierte Eliminierungsprozesse, die das Lösen und Knüpfen zahlreicher Bindungen erfordern, konzertiert und unter variabler Push-Pull-Kontrolle herbeigeführt werden können. Von stereoelektronischen Kriterien ausgehend wurden bereits bei Fragmentierungen ähnliche Schlußfolgerungen gezogen.^[4]

Bei Arbeiten über selektive Strukturänderungen an Monoterpenen^[5] haben wir die vollständige Umwandlung von *exo*-2,10-Dibrombornan in Camphen mit Butyllithium in THF (oder Diethylether) festgestellt. Eine einleuchtende Erklärung dieses Ergebnisses wäre ein Halogen-Metall-Austausch an der 2- statt an der 10-Stellung, wodurch das weniger basische *exo*-2-Brom-10-bornyllithium **1a** gebildet würde (Schema 1). Diese Zwischenstufe würde sich dann unter



Schema 1. Umlagerung von *exo*-2,10-Dibrombornan zu Camphen durch Halogen-Metall-Austausch mit Butyllithium.

Abspaltung von Lithiumbromid in Camphen umlagern. Ein solcher Wanderungs-Eliminierungs-Prozeß unterscheidet sich von einer üblichen heterolytischen Fragmentierung.^[4] Da die Kohlenstoffatome 2 und 6 (Zentren *d* und *c* in Schema 2) in



Schema 2. Heterolytische Fragmentierung (links) und Eliminierungs-Wanderung (rechts).

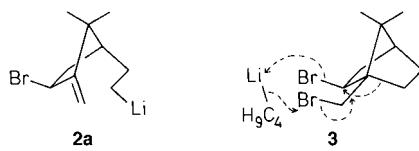
der Zwischenstufe **1a** noch nicht miteinander verknüpft sind, werden sie am Ende des Prozesses nur durch eine Einfach- statt eine Doppelbindung verknüpft sein. Die Bindung zwischen den Kohlenstoffatomen 1 und 2 (Zentren *b* und *d*) spielt hier keine Rolle, da sie nicht unmittelbar an der Reaktion beteiligt ist, sondern nur für die räumliche Nähe der entscheidenden Strukturteile (besonders der Zentren *c* und *d*) sorgt.

Andere Reaktionsmuster dürfen natürlich nicht von vornherein ausgeschlossen werden. So könnte man sich auch einen stufenweisen Ablauf vorstellen, der aus der Öffnung^[6] der Cyclopentylmethylolithium-Untereinheit zur 5-Hexenyllithium-Zwischenstufe **2a** und einem sofortigen intramolekularen S_N2-artigen Angriff unter Ringbildung besteht. Außerdem

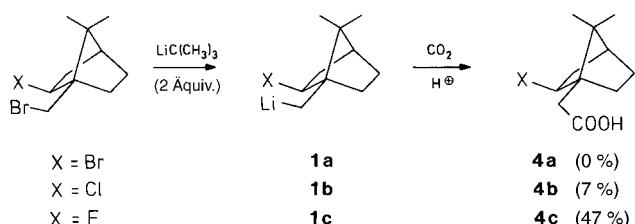
[*] Prof. Dr. M. Schlosser, L. Garamszegi
Institut de Chimie Organique, Université, Bâtiment de Chimie (BCh)
CH-1015 Lausanne (Schweiz)
Fax: (+41) 21-692-39-65

[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Förder-Nr. 20-41'887-94 und 20-49'307-96), Bern, unterstützt.

könnte die Einwirkung von Butyllithium auch eine konzertierte Abspaltung beider Bromatome auslösen (Übergangszustand **3**). In diesem Fall würde die eingangs postulierte Zwischenstufe **1a** umgangen. Abfangversuche sollten es

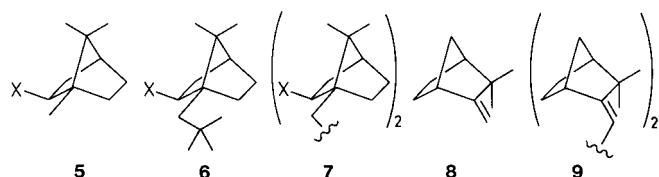


somit ermöglichen, eine erste Auswahl in Bezug auf den Mechanismus vorzunehmen. Alle Versuche, die vermutete Zwischenstufe **1a** durch Umsetzung mit Trockeneis (zu **4a**) oder mit Benzaldehyd nachzuweisen, scheiterten, selbst bei -125°C . Hingegen konnten die entsprechenden Chlor- und Fluor-Analoga (**1b**, **c**) durch Carboxylierung bei -125 bzw. -75°C abgefangen und die Säuren **4b** und **4c** in 7% bzw. 47% Ausbeute isoliert werden (Schema 3). Die Zwischenstufen **2b** und **2c** (**2a**, Cl bzw. F statt Br) lagerten sich etwa 25 K oberhalb der Temperaturen, bei denen sie entstanden waren, durch einen Wanderung-Eliminierungs-Prozeß in Camphen um (33% bzw. 48%).

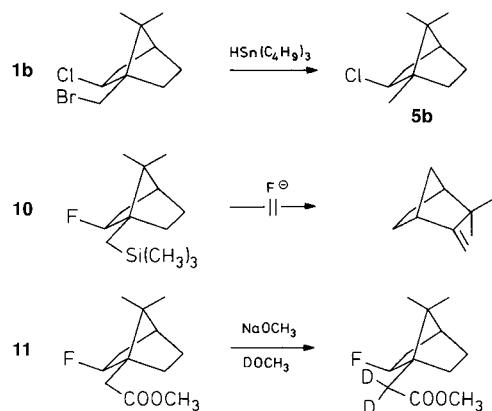


Schema 3. Nachweis der Zwischenstufen **1** durch Abfangreaktionen.

Aus der Chlorverbindung **1b** entstanden als Nebenprodukte 2-Chlorbornan **5b** (ca. 30%), 2-Chlor-7,7-dimethyl-1-(2,2-dimethylpropyl)bicyclo[2.2.1]heptan **6b** (ca. 15%), 2,2-Dimethyl-3-methylidenbicyclo[2.2.1]heptan **8** (ca. 5%) und 10,10'-Biscamphenyl **9** (ca. 5%). Ausgehend von der Fluorverbindung wurden stattdessen 2-Fluor-7,7-dimethyl-1-(2,2-dimethylpropyl)bicyclo[2.2.1]heptan **6c** (ca. 10%) und 10,10'-Bis(2-fluorbornyl) **7c** (ca. 30%) erhalten.



Weitere Modellreaktionen dienten dazu, verbleibende mechanistische Möglichkeiten auszuschließen und dadurch den wahrscheinlichen Push-Pull-Prozeß zu untermauern: So kann die Umlagerung nicht über Radikale verlaufen, weil bei der Behandlung von 10-Brom-2-chlorbornan mit Tributylzinnhydrid 2-Chlorbornan **5b** als einziges Produkt entsteht (Schema 4). Sie kann ebensowenig kationisch, also Wagner-Meerwein-ähnlich ablaufen, da sich 2-Brom-, 2-Chlor- und

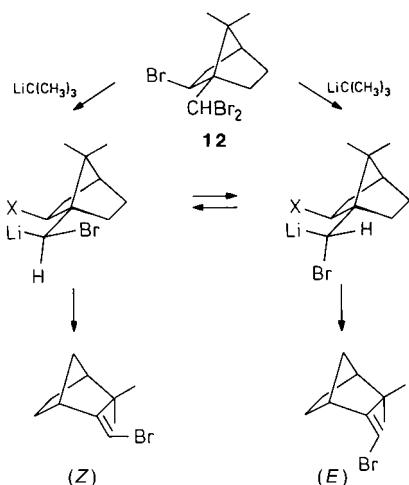


Schema 4. Ausschluß möglicher Reaktionsmechanismen durch Modellreaktionen.

2-Fluorbornan gegenüber Butyllithium in Gegenwart oder Abwesenheit von löslichem Lithiumbromid vollkommen inert verhalten. Schließlich kann sie auch nicht anionischer Natur sein, da keine Umlagerungsauslösende Halogenidabspaltung eintritt, wenn 2-Fluor-10-(trimethylsilyl)bornan mit Tris(dimethylamino)sulfonium-fluorid (TASF) desilyliert wird oder wenn der 2-Fluorbornan-10-carbonsäuremethylester **11** einen basenkatalysierten H-D-Austausch erfährt. Dieses Ergebnis spricht auch dagegen, daß Zwischenstufen mit einem geöffneten Ring wie **2** durchlaufen werden, denn das Fehlen eines Metalls (Lithium) sollte weder einen nachteiligen Einfluß auf die Bildungsgeschwindigkeit der 2-Halogenbornanid-Vorstufe (**1**, ohne Metall) noch auf die Lage des Gleichgewichts zwischen **1** und **2** haben.

Der konzertierte Push-Pull-Eliminierung-Wanderungs-Prozeß dürfte sich als ziemlich unempfindlich gegenüber sterischer Hinderung erweisen, was sich in den Endprodukten bemerkbar machen sollte. Im Einklang mit dieser Annahme reagiert 2,10,10-Tribrombornan mit *tert*-Butyllithium in 69% Ausbeute zu einem (*Z*)/(*E*)-Gemisch (2:3) von 10-Bromcamphen, aus dem sich das als vielseitiger Baustein einsetzbare (*Z*)-Isomer durch kinetische Trennung rein erhalten lässt.^[5] Die Tribromverbindung **12** lässt sich leicht durch Bromierung an das (*E*)-Isomer^[5] von 10-Bromcamphen herstellen (Schema 5).

Zahlreiche durch Eliminierung ausgelöste Skelett-Umwandlungen sind bekannt, z.B. die Wagner-Meerwein-, Fittig-Zincke- (Pinacol-) und die Fritsch-Buttenberg-Wiechell-Umlagerung.^[8] Auf den ersten Blick haben sie mechanistisch nichts gemeinsam mit dem Gegenstand der vorliegenden Untersuchung. Ebenso scheint jede Übereinstimmung zwischen der 2,10-Dihalogenbornan-Camphen-Wanderung-Eliminierung und der Familie der Lossen-, Hofmann- und Curtius-Umlagerung nur oberflächlich zu sein, da all diese Reaktionen kationische Zwischenstufen haben. Dennoch muß wenigstens die solvolytische Umlagerung von Isoborneolestern auch von einem Push-Beitrag unterstützt werden, da sie σ -Delokalisierung bedingt:^[9, 10] Donoren (z.B. Trimethylstannylmethyl^[11]) und Aczeptoren (z.B. Cyan^[12]) als Substituenten an der Brückenkopfstellung C1 erhöhen bzw. verringern deutlich die Reaktionsgeschwindigkeit. Somit erkennen wir jetzt umrißhaft ein neues Kontinuum von Mechanismen, die gleichzeitig viele Bindungen verän-



Schema 5. Unempfindlichkeit des Push-Pull-Prozesses gegenüber sterischer Hinderung.

dern. Sie bewirken nebeneinander Push- (elektrofuge) und Pull- (nucleofuge) Effekte, jedoch mit unterschiedlichen Anteilen. Häufig herrscht eines dieser Merkmale deutlich vor, aber manchmal halten sich beide annähernd die Waage, wie dies bei der 2,10-Dihalogenbornan-Camphen-Umlagerung der Fall zu sein scheint.

Eingegangen am 29. Mai 1998 [Z11919]

Stichwörter: Eliminierungen • Fragmentierungen • Reaktionsmechanismen • Umlagerungen • Zwischenstufen

- [1] J. F. Bunnett, *Angew. Chem.* **1962**, *74*, 731–741; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1962**, *1*, 225–235; J. Sicher, *Angew. Chem.* **1972**, *84*, 177–191; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1972**, *11*, 200–214; M. Schlosser, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* 4. Aufl. 1952-, Vol. 5/1b, S. 9–44.
- [2] R. B. Woodward, R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 797–869; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, *8*, 781–853; M. J. S. Dewar, *Angew. Chem.* **1971**, *83*, 859–875; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1971**, *10*, 761–775.
- [3] J. Feuer, W. C. Herndon, L. H. Hall, *Tetrahedron* **1968**, *24*, 2575–2582; N. D. Epiotis, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 5624–5632; K. N. Houk, *Acc. Chem. Res.* **1975**, *8*, 361–369; I. Fleming, *Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions*, Wiley, New York **1976**; I. Fleming, *Grenzorbitale und Reaktionen organischer Verbindungen*, VCH, Weinheim, **1990**; K. Fukui, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 852–861; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 801–809.
- [4] M. Geisel, C. A. Grob, R. A. Wohl, *Helv. Chim. Acta* **1969**, *52*, 2206–2215; C. A. Grob, P. W. Schiess, *Angew. Chem.* **1967**, *79*, 1–14; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1967**, *6*, 1–15; C. A. Grob, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 543–554; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, *8*, 535–546.
- [5] L. Garanszegi, M. Schlosser, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 77–82.
- [6] Zur Reversibilität des Ringschlusses von 5-Hexenyl- zu Cyclopentylmethyl-Metallverbindungen siehe: A. Maercker, R. Geuß, *Chem. Ber.* **1973**, *106*, 773–797; siehe auch: M. Newcomb, M. T. Burchill, *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 4867–4870; W. H. Bailey, L. M. J. Zarcone, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 4425–4426.
- [7] M. Schlosser in *Organometallics in Synthesis: A Manual* (Hrsg.: M. Schlosser), Wiley, Chichester, **1994**, S. 28–29.

- [8] *Molecular Rearrangements*, Vol. 1 und 2 (Hrsg.: P. DeMayo), Wiley, New York, **1963** und **1964**; L. M. Harwood, *Polar Rearrangements*, University Press, Oxford, **1992**.
- [9] R. Howe, E. C. Friedrich, S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 378–381.
- [10] J. A. Berson, *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 765–777; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1968**, *7*, 779–791; J. A. Berson, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1977**, *28*, 111–132.
- [11] G. D. Hartmann, T. G. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 6147–6151.
- [12] D. Lenoir, *Chem. Ber.* **1975**, *108*, 2055–2072.

Synthese und Struktur der ersten terminalen Borylenkomplexe**

Holger Braunschweig,* Carsten Kollann und Ulli Englert

Seit Beginn der neunziger Jahre wurde eine neue Klasse von Übergangsmetallverbindungen etabliert, in denen ein dreifach koordiniertes Boratom über Zwei-Zentren-zwei-Elektronen-Bindungen an das Metallzentrum gebunden ist.^[1] Während eine große Zahl von strukturell charakterisierten Borylkomplexen bekannt ist, die sich mehrheitlich von Catechol-^[2a–g] und Aminoboranen^[3a–c] ableiten, gibt es nur wenige Beispiele für Verbindungen mit einem verbrückenden Borylenliganden wie $[(\mu\text{-BR})\{(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\}_2]$ und $[(\mu\text{-BN}(\text{SiMe}_3)_2)\{\mu\text{-CO}\}\{(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})\}_2]$.^[4a–c, 3c] Die Koordination des Borylenliganden BR an ein einzelnes Metallzentrum führt zu terminalen Borylenkomplexen mit zweifach koordiniertem Boratom.^[1b]

Als erste dieser Verbindungen wurde der Boryleneisenkomplex $[(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{BNMe}_2)]$ beschrieben, dessen Struktur aus IR- und ^{11}B -NMR-spektroskopischen Daten sowie aus den Ergebnissen der Elementaranalyse abgeleitet wurde.^[5] Die angegebene ^{11}B -NMR-Verschiebung von $\delta = -18$ steht jedoch im deutlichen Unterschied sowohl zu den Signalen der in diesem Artikel beschriebenen Verbindungen als auch zur chemischen Verschiebung von $\delta = 88.2$, die für den Boryleneisenkomplex $[(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2)]$ gemessen wurde.^[6] Offensichtlich hat der 1970 beschriebene Eisenkomplex eine Struktur, die keine Eisen-Borylen-Einheit aufweist.

Die Borylenkomplexe $[(\text{CO})_5\text{M}\{\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ **1a**, **b** ($\text{M} = \text{Cr}$ bzw. W) werden gemäß Gleichung (1) in Ausbeuten von ca. 30% als hellbraune kristalline Feststoffe erhalten. Beide Produkte sind bemerkenswert stabil, da sie in fester Form ebenso wie in Lösung bei Raumtemperatur auch nach mehreren Tagen keine Anzeichen von Zersetzung zeigen und im kristallinen Zustand sogar eine Stunde an Luft gehandhabt werden können.

[*] Priv.-Doz. Dr. H. Braunschweig, Dipl.-Chem. C. Kollann, Priv.-Doz. Dr. U. Englert
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule
Templergraben 55, D-52056 Aachen
Fax: (+49) 241-888-8288
E-mail: holger.braunschweig@ac.rwth-aachen.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.