

- [1] W. H. Laarhoven, W. J. C. Prinsen, *Top. Curr. Chem.* **1984**, *125*, 63.
 [2] S. D. Dreher, D. Weix, T. J. Katz, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 3671, zit. Lit.
 [3] a) C. Nuckolls, T. J. Katz, G. Katz, P. J. Collings, L. Castellanos, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 79, zit. Lit.; b) T. Thongpanchang, K. Paruch, T. J. Katz, A. L. Rheingold, K.-C. Lam, L. Liable-Sands, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 1850, zit. Lit.
 [4] C. Nuckolls, T. J. Katz, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9541.
 [5] Da dieser Effekt gänzlich von der Chiralität des Materials herrührt, führt dessen Struktur aus abwechselnden Schichten von *ungepolten* Enantiomeren (wobei die Schichtdicke jeweils einer Kohärenzlänge entspricht) zu quasi-phasengleichen zweiten Harmonischen (B. Busson, M. Kauranen, C. Nuckolls, T. J. Katz, A. Persoons, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *84*, 79, zit. Lit.).
 [6] a) M. T. Reetz, E. W. Beuttenmüller, R. Goddard, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 3211; b) A. Terfort, H. Görls, H. Brunner, *Synthesis* **1997**, 79; c) S. D. Dreher, T. J. Katz, K.-C. Lam, A. L. Rheingold, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 815.
 [7] I. G. Stará, I. Starý, A. Kollárovič, F. Teplý, Š. Vyskočil, D. Šaman, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 1993, zit. Lit.
 [8] X. Qiao, D. M. Ho, R. A. Pascal, Jr., *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1588; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1531.
 [9] B. L. Feringa, N. P. M. Huck, A. M. Schoevaars, *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 681.
 [10] a) S. Misumi in *Cyclophanes, Vol. II* (Hrsg.: P. M. Keehn, S. M. Rosenfeld), Academic, New York, **1983**, S. 573, zit. Lit.; b) J. Harren, A. Sobanski, M. Nieger, C. Yamamoto, Y. Okamoto, F. Vögtle, *Tetrahedron: Asymmetry* **1998**, *9*, 1369, zit. Lit.; c) S. Grimme, J. Harren, A. Sobanski, F. Vögtle, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 1491.
 [11] a) M. S. Gin, T. Yokozawa, R. B. Prince, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2643, zit. Lit.; b) M. S. Gin, J. S. Moore, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 135; c) L. A. Cuccia, J.-M. Lehn, J.-C. Homo, M. Schmutz, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 239; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 233, zit. Lit.
 [12] Übersicht: A. E. Rowan, R. J. M. Nolte, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 65; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 63.
 [13] Lehn schreibt in vitalistischer Ausdrucksweise die helicale Konformation von **6** eher einem „Helizitätscodon“ zu als einem direktenden Effekt.
 [14] Die exakte Bedeutung dieser Werte ist unklar.
 [15] A. S. Shetty, J. Zhang, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1019.
 [16] S. Rozen, S. Dayan, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3682; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3471.
 [17] R. Antkowiak, W. Z. Antkowiak, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 1857; R. Antkowiak, W. Z. Antkowiak, *Heterocycles* **1998**, *47*, 893.
 [18] R. N. Armstrong, H. L. Ammon, J. N. Darnow, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2077.
 [19] H. A. Staab, M. Diehm, C. Krieger, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 8357.

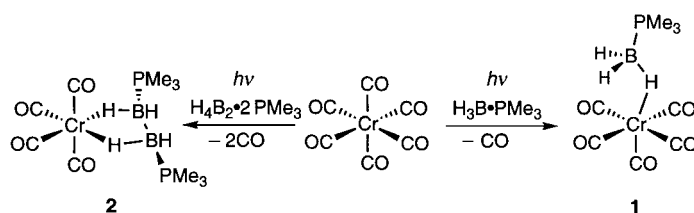
B-H-Aktivierungen bei den Alkananalogen $\text{H}_3\text{B} \cdot \text{PR}_3$

Warren E. Piers*

Die selektive, katalytische Funktionalisierung an sich inerter C-H-Bindungen wird als einer der „Heiligen Grale“ der Chemie betrachtet.^[1] Entsprechend viele Anstrengungen wurden zur Aufklärung des Mechanismus der C-H-Aktivierung durch homogene Übergangsmetallverbindungen unternommen. Dagegen gibt es vergleichsweise wenige Arbeiten zur Aktivierung von Bindungen in Substanzen, die mit Alkanen isoelektronisch sind. BH_4^- ist bekanntlich isoelektronisch mit CH_4 , aber wegen des Ladungsunterschiedes zwischen diesen Spezies gibt es kaum Analogien zwischen Komplexen mit BH_4^- -Liganden und den sehr schwachen σ -Komplexen von CH_4 . Beispielsweise neigt BH_4^- mit nur wenigen Ausnahmen dazu, Metalle als η^2 -Ligand zu binden, während Rechnungen für CH_4 einen End-on- η^1 -Koordinationsmodus voraussagen.^[2] Zwar sind die Borhydrid-Komplexe $[(\text{CO})_4\text{M}(\eta^2\text{-BH}_4)]^-$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$) bekannt,^[3] aber sie sind aus den genannten Gründen keine guten Strukturmodelle für Methan Komplexe $[(\text{CO})_5\text{M} \cdot \text{CH}_4]$, wie sie bei der Photolyse von $[\text{M}(\text{CO})_6]$ in einer Methanmatrix auftreten.^[4]

Um diesen Missstand auszuräumen und ein besseres chemisches Analogon zu erhalten, haben Shimoi et al. kürzlich die Photolyse von $[\text{M}(\text{CO})_6]$ in Gegenwart der Methan-

analoge $\text{H}_3\text{B} \cdot \text{L}$ ($\text{L} = \text{PMe}_3, \text{PPh}_3, \text{NMe}_3$) untersucht,^[5] die sowohl isoelektronisch als auch neutral sind. Die in exzellenter Ausbeute isolierten Produkte sind bemerkenswerte η^1 -Borankomplexe des allein über eine M-H-B-Wechselwirkung gebundenen $\text{M}(\text{CO})_5$ -Fragmentes (dargestellt am Beispiel von **1**; Schema 1). Aufgrund der höheren Stabilität dieser alkananalogen σ -Komplexe konnten sie vollständig, in vier Fällen auch kristallographisch charakterisiert werden.



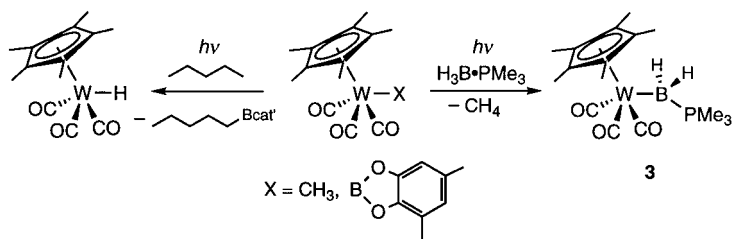
Schema 1.

Alle strukturellen und spektroskopischen Daten von $[(\text{CO})_5\text{M}(\eta^1\text{-BH}_3 \cdot \text{L})]$ weisen auf eine Wechselwirkung hin, die wesentlich von der σ -Donation von einer B-H-Bindung in das a_1 -Orbital des $\text{M}(\text{CO})_5$ -Fragments beherrscht wird. Molekülorbitalrechnungen zufolge ist die π -Rückbindung von $\text{M}(\text{CO})_5$ zu $\text{H}_3\text{B} \cdot \text{L}$ wegen der schwachen π -Donor-Eigenschaften des Metallfragments und wegen der hohen Energie der B-H- σ^* -Orbitale vernachlässigbar. Diese Komplexe sind stabiler als die Alkan Komplexe, weil die B-H-Bindung in $\text{H}_3\text{B} \cdot \text{L}$ stärker polarisiert und elektronenreicher als die C-H-

[*] Prof. W. E. Piers
 Department of Chemistry, University of Calgary
 2500 University Drive N.W., Calgary, Alberta T2N 1N4 (Kanada)
 Fax: (+1) 403-289-9488
 E-mail: wpiers@ucalgary.ca

Bindungen in CH_4 ist. Interessanterweise wurden bei weiterer Photolyse keine η^2 -Komplexe beobachtet, obwohl bei der Photolyse von $[\text{M}(\text{CO})_6]$ in Gegenwart des Diborans $\text{B}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{PMe}_3$ (Schema 1) entsprechende Spezies, z.B. **2**, gebildet werden.^[6] Insgesamt stützen die experimentellen und berechneten Daten der η^1 -Komplexe überzeugend die Ansicht, dass der Komplex **1** ein geeignetes und wertvolles Modellsystem für die Methan-Addukte $[(\text{CO})_5\text{M} \cdot \text{CH}_4]$ ist.^[2, 4] Die Natur dieser Addukte ist auch für den Reaktionsweg der B-H-Aktivierung von Bedeutung, wie später von denselben Autoren gezeigt wurde.^[7]

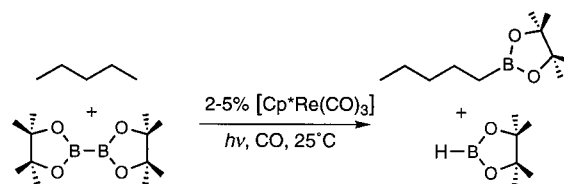
Die Photolyse einer Metallocarbonylverbindung mit einem etwas elektronenreicheren Metallzentrum und einem zu substituierenden Alkyl-Liganden in Gegenwart der Boran-Phosphan-Alkananaloge führt zur Bildung Lewis-Basen-stabilisierter Borylverbindungen. Der photolytische CO-Verlust aus $[\text{Cp}^*\text{M}(\text{CO})_3\text{CH}_3]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}; \text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$) liefert „ $[\text{Cp}^*\text{M}(\text{CO})_2\text{CH}_3]^+$ “, ein hochreaktives molekulares Fragment, das mit X-H- σ -Bindungen wechselwirken kann. Wenn dies die B-H-Bindungen in $\text{H}_3\text{B} \cdot \text{L}$ sind, wird Methan abgespalten und es entsteht eine phosphan-stabilisierte Boryl-spezies (wie **3**; Schema 2). Im Unterschied zum Alkyl-Liganden



Schema 2.

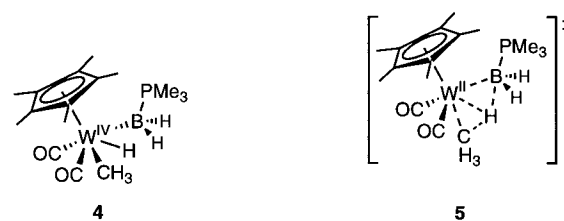
CH_3 , dessen Chemie umfassend studiert wurde, sind keine Verbindungen mit einem nichtkomplexierten BH_2 -Liganden bekannt; auch basenstabilisierte Beispiele sind äußerst selten.^[8] Die W-B-Bindung in **3** ist mit 2.476(7) Å die längste, die bislang bekannt ist. Das liegt vermutlich daran, dass der stabilisierende Phosphanligand eine π -Bindung zwischen W und B verhindert. Die relativ niedrigen Streckschwingungsfrequenzen der CO-Liganden deuten aber darauf hin, dass der Borylligand ein stärkerer σ -Donor als die Methylgruppe der Ausgangsverbindungen ist.

Schema 2 zeigt ferner, dass diese Chemie eng mit den stöchiometrischen Alkan-Funktionalisierungen verwandt ist, die 1997 von Hartwig und Waltz beschrieben wurden^[9] und die einen wichtigen Meilenstein auf der Suche nach dem hier behandelten „Heiligen Gral“ darstellen. In diesem Fall übernimmt ein Borylligand die Rolle der zu substituierenden Gruppe und das Alkan-Lösungsmittel wird aktiviert. Ein wesentlicher Unterschied ist allerdings, dass die B-C-Bindungsbildung mit der Eliminierung von R-Bcat' und nicht von H-Bcat' einhergeht (cat' = 3,5-Dimethylbrenzcatechin). Somit ist eine weitere Funktionalisierung des Alkan-Fragmentes möglich. Die Arbeitsgruppe von Hartwig berichtete kürzlich über eine katalytische Version dieser Reaktion, wobei ein Rheniumkatalysator und eine Diboran(4)-Verbindung eingesetzt wurden (Schema 3).^[10]



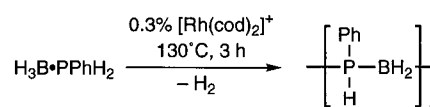
Schema 3.

Der Mechanismus der Schlüsselschritte der in Schema 2 und 3 gezeigten Reaktionen ist noch nicht geklärt: Findet eine oxidative Addition oder eine σ -Bindungs-Metathese statt? Diese Frage ist auch im Zusammenhang mit C-H-Aktivierungen gestellt worden.^[11] In der Reaktion, die zu **3** führt, wird offensichtlich die B-H-Bindung in irgendeiner Weise aktiviert, aber die experimentellen Daten lassen die Unterscheidung zwischen einer vollständigen oxidativen Addition (die das Intermediat **4** liefert) und einer konzertierten



Methaneliminierung (über den Übergangszustand **5**) nicht zu. Die experimentelle Unterscheidung zwischen diesen mechanistischen Möglichkeiten ist schwierig. Für das von Bergman und Arndtsen beschriebene kationische Iridiumsystem^[11] haben sich dabei theoretische Untersuchungen^[12] als hilfreich erwiesen. Die Wahl zwischen den beiden Reaktionspfaden hängt wahrscheinlich von den inhärenten Variablen des fraglichen Systems ab, also vom Metall, von den Liganden und von der Bindung, die aktiviert wird. Wie die Autoren vermuten, ist bei der Bildung von **3** die σ -Bindungs-Metathese wahrscheinlicher, weil die Energie der B-H- σ^* -Orbitale, die bei einer oxidativen Addition besetzt werden müssten, sehr hoch ist. Unabhängig vom Mechanismus des Methanverlustes stützt die Pionierarbeit mit dem $\text{M}(\text{CO})_5$ -Fragment (Schema 1) die Vorstellung, dass η^1 - $\text{H}_3\text{B} \cdot \text{L}$ -Addukte die Primärprodukte bei Umsetzungen mit $[\text{Cp}^*\text{M}(\text{CO})_3\text{CH}_3]$ sind.

Die Arbeiten von Shimoi et al.^[5-7] liefern ein ausgezeichnetes Modellsystem für die Alkanaktivierung, aber sie sind auch für die Chemie, die auf die Aktivierung und Funktionalisierung der $\text{H}_3\text{B} \cdot \text{L}$ -Addukte abzielt, von Bedeutung. Die Arbeitsgruppe von Manners berichtete kürzlich über die Dehydropolymerisation von $\text{H}_3\text{B} \cdot \text{PPh}_2$ mit Rh^1 -Katalysatorvorstufen bei 130 °C zu hochmolekularem Poly(phosphinoboran) (Schema 4).^[13] Wurde die Reaktion im reinen



Schema 4. cod = 1,5-Cyclooctadien.

Monomer durchgeführt, so wurden Molekulargewichte von 31 000 erreicht, das entspricht einem Polymerisationsgrad von 254. Die Autoren weisen darauf hin, dass dieses Polymer ein Struktur analogon von Polystyrol ist und seine Eigenschaften insofern interessant sind. Der Mechanismus ist bislang nur wenig untersucht, die Ergebnisse von Shimoi et al. sind aber sicher zur Aufklärung möglicher mechanistischer Schritte des Polymerisationsprozesses von Belang. Die Tatsache, dass in dieser Reaktion offensichtlich keine B-B- oder P-P-Bindungen gebildet werden, legt nahe, dass das Boran-Phosphan-Addukt trotz der höheren Temperaturen in der Rh-katalysierten Reaktion undissoziiert reagiert. Weil Rh^I beteiligt ist, ist die oxidative Addition einer B-H- oder die einer P-H-Bindung ein plausibler erster Schritt der Polymerisation; die Arbeit von Shimoi und Mitarbeitern weist auf Ersteres hin. Durch eine σ -Bindungs-Metathese mit P-H-Bindungen könnte dann die B-P-Bindung geknüpft werden. Selbstverständlich gibt es mehrere mögliche mechanistische Szenarios, die näher untersucht werden müssen.

Eines der vielen Vergnügen der Chemie besteht in den schier endlosen Spielen, die man mit dem Periodensystem spielen kann. Die verschiedenen Studien, über die hier berichtet wurde, nutzten die enge Verwandtschaft zwischen Alkanen und Boran-Phosphan-Addukten und führten zur Entdeckung einer bemerkenswerten Chemie. Die Arbeit widmet sich einigen mechanistischen Fragen und wirft andere auf, die der fundamentalen Chemie der betreffenden Bin-

dungsaktivierung gelten, aber sie bietet auch aufregende Ausichten auf neue Materialien und praktikable Verfahren zur Alkanfunktionalisierung.

-
- [1] B. A. Arndtsen, R. G. Bergman, T. A. Mobley, T. H. Peterson, *Acc. Chem. Res.* **1995**, 28, 154.
 - [2] S. Zaric, M. B. Hall, *J. Chem. Phys. A* **1997**, 101, 4646.
 - [3] a) S. W. Kirtly, M. A. Andrews, R. Bau, G. W. Grynkewich, T. J. Marks, D. L. Tipton, B. R. Whittlesey, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 7154; b) M. Y. Darensbourg, R. Bau, M. W. Marks, R. R. Burch, Jr., J. C. Deaton, S. Slater, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 6961.
 - [4] a) R. N. Perutz, J. J. Turner, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 4791; b) C. E. Brown, Y. Ishikawa, P. A. Hackett, D. M. Raynor, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 2536.
 - [5] M. Shimoi, S. Nagai, M. Ichikawa, Y. Kawano, K. Katoh, M. Uruichi, H. Ogino, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 11704.
 - [6] M. Shimoi, K. Katoh, H. Ogino, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 811.
 - [7] Y. Kawano, T. Yasue, M. Shimoi, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 11744.
 - [8] G. J. Irvine, M. J. G. Lesley, T. B. Marder, N. C. Norman, C. R. Rice, E. G. Robins, W. R. Roper, G. R. Whittell, L. J. Wright, *Chem. Rev.* **1998**, 98, 2685.
 - [9] K. M. Waltz, J. F. Hartwig, *Science* **1997**, 277, 211.
 - [10] H. Chen, J. F. Hartwig, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 3597; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 3391.
 - [11] B. A. Arndtsen, R. G. Bergman, *Science* **1995**, 270, 1970.
 - [12] a) D. L. Strout, S. Zaric, S. Niu, M. B. Hall, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 6068; b) M.-D. Su, S.-Y. Chu, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 5373.
 - [13] H. Dorn, R. A. Singh, J. A. Massey, A. J. Lough, I. Manners, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 3540; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 3321.