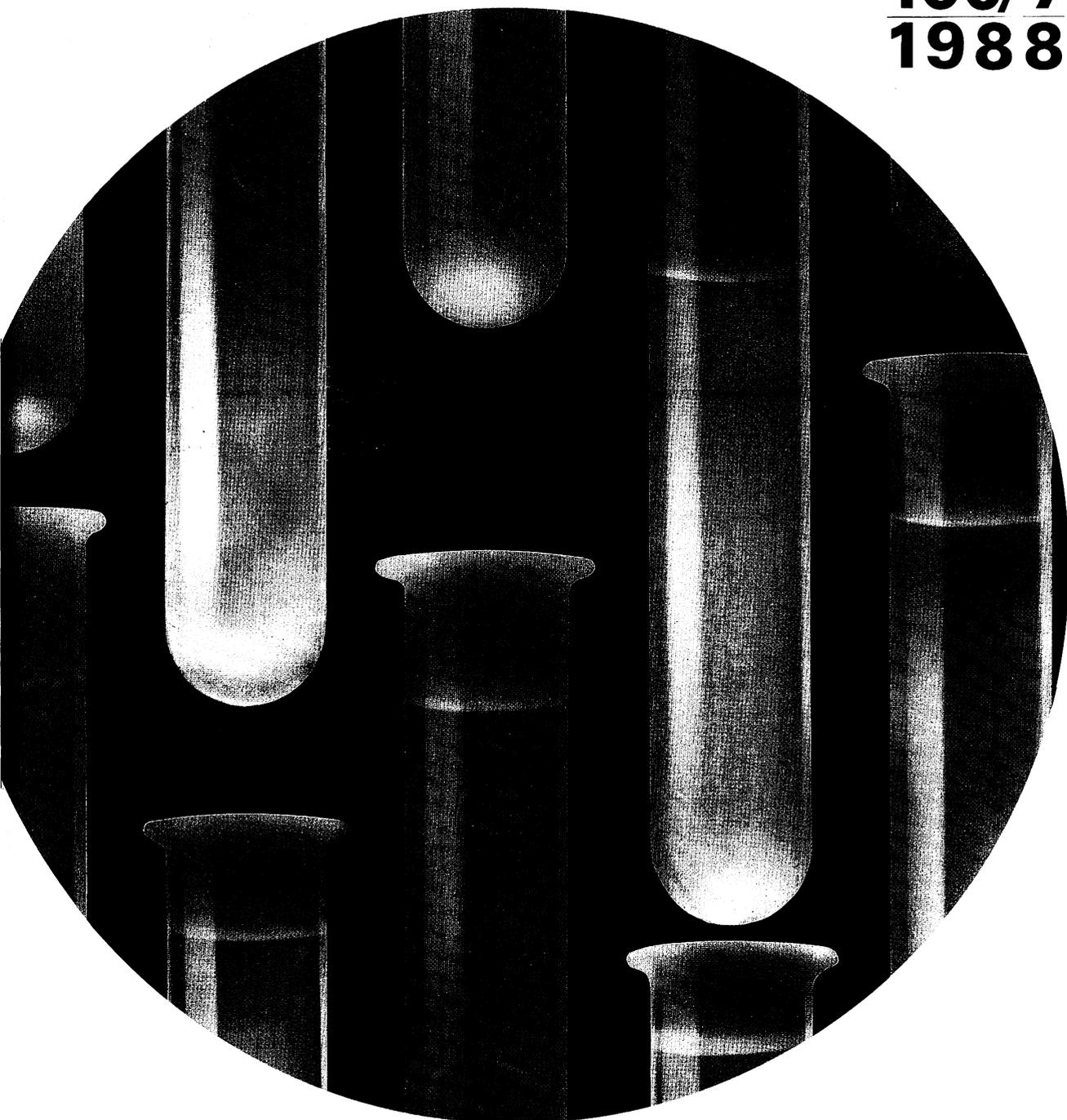


ANGEWANDTE

CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

100/7
1988



ANCEAD 100 (7) 895 - 1040 (1988) · ISSN 0044 - 8249

Vol. 100 - No. 7 - July 1988

Seite 1019-1040:
ADVANCED
MATERIALS

ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

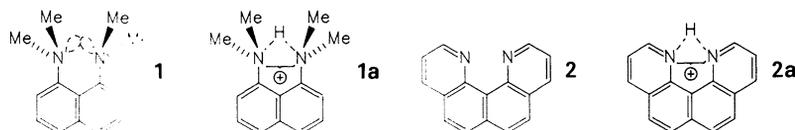
100 (1988) 7

Das Titelbild zeigt die schillernden Farbeffekte, die durch die Streuung von weißem Licht an einprozentigen Tensidlösungen erzielt werden können. Die auftretenden Farben hängen vom Streuwinkel ab. Die ebenfalls zu beobachtenden Interferenzen sind die Folge von geordneten micellaren Strukturen mit einer Ausdehnung, die im Bereich der Wellenlängen von sichtbarem Licht liegt. Ähnliche Effekte beschrieben kürzlich *N. Satoh* und *K. Tsujii* (*J. Phys. Chem.* 91 (1987) 6629). Mehr über die oft verblüffenden Eigenschaften von Tensidlösungen berichten *H. Hoffmann* und *G. Ebert* in einem Aufsatz auf den Seiten 933 ff. – Titelbildgestaltung: Illustration & Design, Mannheim.



Aufsätze

Mit kooperativen räumlichen Wechselwirkungen der eng benachbarten basischen Zentren hängt die völlig unerwartete hohe Basizität von „Protonenschwämmen“ wie **1** und **2** zusammen. Maßgeblich sind einerseits die starke sterische Spannung und die destabilisierende Überlappung der einsamen Elektronenpaare in **1** und **2** und andererseits die starke N···H···N-Wasserstoffbrücke bei der Monoprotonierung zu **1a** bzw. **2a**, die die sterische Spannung vermindert. **1**, der klassische Protonenschwamm, wird außerordentlich langsam protoniert und deprotoniert. **2**, ein neuer Typ ohne jegliche hydrophobe Abschirmung, ist dagegen eine sehr starke und zugleich kinetisch aktive Base.



Jeder Leser chemischer Veröffentlichungen kennt sie, die „Vibrationsellipsoide“ in Strukturzeichnungen, die aus Röntgenstrukturanalysen resultieren. Welche Schlüsse man jedoch aus ihnen ziehen kann – vorausgesetzt, die zugrundeliegenden Parameter werden mit der gebotenen Gewissenhaftigkeit interpretiert –, das ist wohl weniger gut bekannt. In diesem Beitrag wird gezeigt, welche Aussagen über Bewegungen starrer Moleküle, größere interne Bewegungen nicht-starrer Moleküle und etwaige Fehlordnungen in Kristallen auf der Grundlage von Röntgenstrukturanalysen möglich sind.

H. A. Staab*, T. Saupe

Angew. Chem. 100 (1988) **895**...909

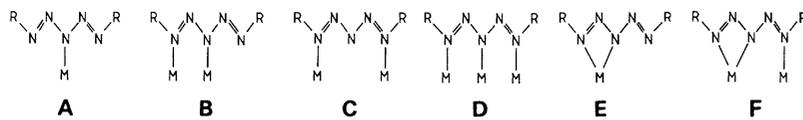
„Protonenschwamm“-Verbindungen und die Geometrie von Wasserstoffbrücken: Aromatische Stickstoffbasen mit ungewöhnlicher Basizität

J. D. Dunitz*, E. F. Maverick*,
K. N. Trueblood*

Angew. Chem. 100 (1988) **910**...926

Atombewegungen in Molekülkristallen aus Beugungsmessungen

Ein, zwei oder drei der fünf Stickstoffatome des Anions von *p*-Tolyl-N=N-NH-N=N-*p*-Tolyl können an der Komplexierung von Metallkomplexfragmenten beteiligt sein. Bisher wurden die Koordinationsweisen A-F röntgenographisch nachgewiesen. Damit sind jedoch die Möglichkeiten von Tol(N₅)Tol[⊖] sicherlich nicht erschöpft – eine Annahme, die weitere Untersuchungen initiieren sollte.

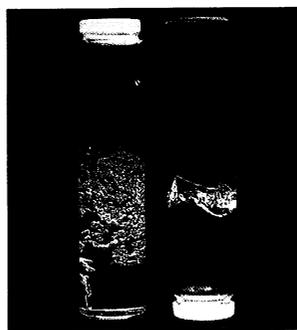


J. Beck*, J. Strähle

Angew. Chem. 100 (1988) **927** ... 932

Das Pentazadienid-Ion als Ligand in Metallkomplexen

Mit immer neuen Überraschungen warten Tensidlösungen auf. So können Kohlenwasserstoffe wie Pentan „gelieren“, wenn man 0.5-1% einer wäßrigen Tensidlösung zugibt (siehe Photo). Die Struktur eines solchen Gels läßt sich folgendermaßen beschreiben: Polyeder, deren Wände aus Tensidmolekülen bestehen, sind mit dem Kohlenwasserstoff gefüllt, und in den schmalen Zwischenräumen zwischen ihnen befindet sich das Wasser. Auch die anderen in diesem Beitrag beschriebenen Phänomene lassen sich physikalisch und chemisch erklären.



H. Hoffmann*, G. Ebert

Angew. Chem. 100 (1988) **933** ... 944

Tenside, Micellen und faszinierende Phänomene

Wege zu vielversprechenden Enzymen, die in der Natur nicht vorkommen, werden durch Manipulationen am aktiven Zentrum eröffnet. So läßt sich das aktive Zentrum natürlicher Proteine außer durch ortsspezifische Mutagenese auch chemisch umwandeln. „Thiolsubtilisin“, chemisch erzeugt, hat sich bereits bei Peptidkupplungen bewährt. Hochreaktive „halbsynthetische Enzyme“ entstehen durch Einbau von Coenzymanaloga in das aktive Zentrum; ein Beispiel ist Flavo-GAPDH, d.h. Glycerinaldehyd-3-phosphat-Dehydrogenase mit kovalent gebundenem 7-Bromacetyl-10-methylisoalloxazin.

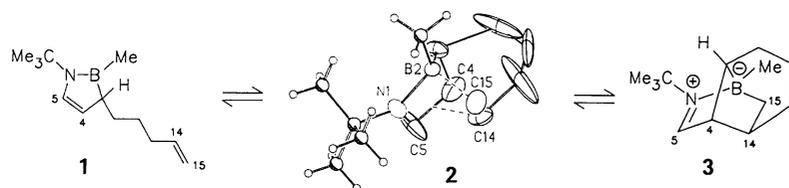
E. T. Kaiser*

Angew. Chem. 100 (1988) **945** ... 955

Katalytische Aktivität von Enzymen mit modifiziertem aktivem Zentrum

Zuschriften

Eine Zwischenstufe und dennoch kristallin isolierbar ist **2**, über das die reversible, temperaturabhängige Umlagerung **1** ⇌ **3** abläuft. Die für **2** röntgenographisch erhaltenen Schwingungsellipsoide lassen die Bewegungsabläufe der Umlagerung deutlich erkennen.

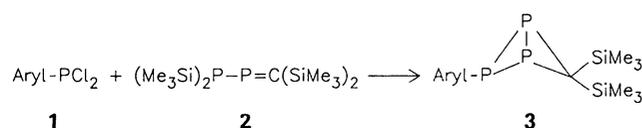


G. Schmid*, W. Meyer-Zaika,
R. Boese, N. Augart

Angew. Chem. 100 (1988) **956** ... 957

Reversible Knüpfung und Öffnung einer Bor-Kohlenstoff-Bindung

Kein 1,2,3-Triphosphabutadien, sondern das „Schmetterlingsmolekül“ **3** entsteht bei der Reaktion von **1** und **2**. Die Bindung zwischen den Brückenkopf-P-Atomen von **3** ist nur 2.136 Å lang. Vermutlich wird **3** durch intramolekulare [2 + 2]-Cycloaddition des eigentlich erwarteten Triphosphabutadiens gebildet (Aryl = 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl).

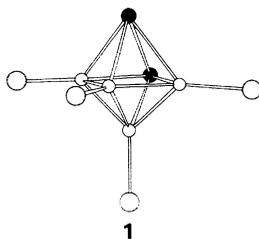


R. Appel*, B. Niemann, M. Nieger

Angew. Chem. 100 (1988) **957** ... 958

Das erste Triphosphabicyclobutan – Hinweise auf ein 1,2,3-Triphosphabutadien

Heteroatom-Bor-Cluster mit Phosphor als Heteroelement entstehen bei der Copolyolyse von Halogenboranen und Halogenphosphanen. Aus B_2Cl_4 und PCl_3 erhält man hauptsächlich das Diphosphahexaboran $P_2(BCl)_4$ **1**, das in Einklang mit den Wade-Regeln eine *closo*-Verbindung mit Oktaederstruktur ist.

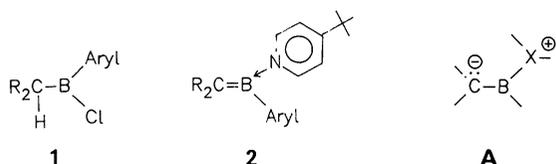


W. Haubold*, W. Keller, G. Sawitzki

Angew. Chem. 100 (1988) **958**...959

Das erste *closo*-Diphosphahexaboran $P_2B_4Cl_4$

Als Methylenborane, deren Elektronenmangel intermolekular ausgeglichen wird, lassen sich die intensiv farbigen Pyridinaddukte **2** bezeichnen, die aus den Halogenboranen **1** über die THF-Addukte erhalten wurden. Der Doppelbindungscharakter der C-B-Bindung zeigt sich beispielsweise in den unterschiedlichen chemischen Verschiebungen der beiden Benzoleinheiten des Fluorenylidengerüsts R_2C . Die Verschiebung von C9 spricht allerdings auch für eine große Bedeutung der Grenzstruktur **A** (Aryl = 2,4,6-Triisopropyl-, 2,3,5,6-Tetramethyl-, 2,4,6-Trimethylphenyl).

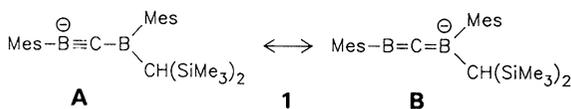


H. Lukasch, G. Schmidt-Lukasch, U. Lippold, A. Berndt*

Angew. Chem. 100 (1988) **959**...961

Lewis-Basen-Addukte von Methylenboranen

133.9(6) pm, das ist die Länge der bisher kürzesten B-C-Bindung. Sie wurde in **1** gefunden und belegt die Bedeutung der Grenzstruktur **A**. Aber auch die Grenzstruktur **B** ist für die Beschreibung von **1** wichtig, wie aus der Länge der zweiten B-C-Bindung folgt, die deutlich geringer ist als die einer B-C-Einfachbindung. Beide Beobachtungen gemeinsam unterstreichen die elektronische Ähnlichkeit von **1** mit dem Propargyl/Allyl-Kation.

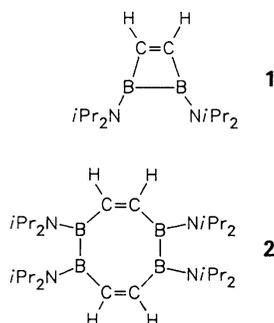


R. Hunold, J. Allwohn, G. Baum, W. Massa, A. Berndt*

Angew. Chem. 100 (1988) **961**...963

Verbindungen mit partieller Bor-Kohlenstoff-Dreifachbindung

Ein *cyclo*-Organoboran der Summenformel $(CR^1)_4(BR^2)_4$ und nicht ein Carbaboran entsteht aus **1** in Gegenwart von H_2 und Lindlar-Katalysator. Dies ist auf die Verwendung von Diisopropylaminogruppen als Substituenten R^2 zurückzuführen. **2** weist einen nichtplanaren achtgliedrigen Ring und eine kristallographisch bedingte zwei-zählige Achse auf ($R^1 = H$).

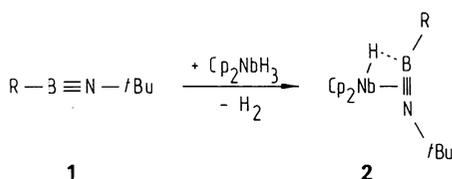


A. Krämer, H. Pritzkow, W. Siebert*

Angew. Chem. 100 (1988) **963**...964

Synthese und Struktur eines 1,2,5,6-Tetrahydro-1,2,5,6-tetraborocins

Für die mit Acetylenen isoelektronischen Iminoborane konnte erstmals side-on-Bindung an ein Übergangsmetallatom nachgewiesen werden. Mit dem Komplex Cp_2NbH_3 reagieren die Iminoborane **1a,b** zu den Addukten **2a,b** (**a**, $R = tBu$, **b**, $R = Me_3Si(tBu)N$).

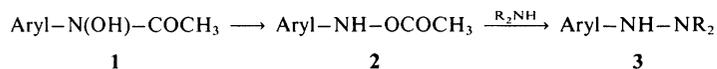


E. Bulak, G. E. Herberich, I. Manners, H. Mayer, P. Paetzold*

Angew. Chem. 100 (1988) **964**...965

Synthese und Struktur von $[Cp_2NbH(tBuB≡NtBu)]$, einer Verbindung mit side-on koordiniertem Iminoboran

Daß aromatische Amine Aryl-NH₂ krebserzeugend wirken, ist heutzutage (fast) schon der breiten Öffentlichkeit bekannt. *N*-Aryl-*O*-acetylhydroxylamine **2**, die dabei als aktive Metaboliten gelten, und andere *O*-Acylhydroxylamine dieses Typs wurden nun durch *O*-Acylierung von Arylhydroxylaminen oder durch Umacylierung aus den Hydroxamsäuren **1** gewonnen. Als elektrophile Aminierungsreagentien setzen sich die Verbindungen **2** in vitro mit Aminen als Nucleophilen zu Hydrazinen **3** um. Analog könnte **2** in vivo mit Bionucleophilen wie DNA reagieren.



Den Überschussauerstoffgehalt bei Hoch-*T_c*-Supraleitern genau zu bestimmen, ist besonders wichtig. Am Prototyp YBa₂Cu₃O_{6.5+δ} wurde die Leistungsfähigkeit zweier neuer chemischer Methoden demonstriert, wobei δ direkt ermittelt wird. Während bei der einen Methode die Verschiebung des Fe²⁺/Fe³⁺-Konzentrationsverhältnisses bestimmt wird, mißt man bei der anderen den O₂-Druck nach Reaktion der Oxidkeramik mit Wasser.

G. Boche*, F. Bosold, S. Schröder

Angew. Chem. 100 (1988) **965**...966

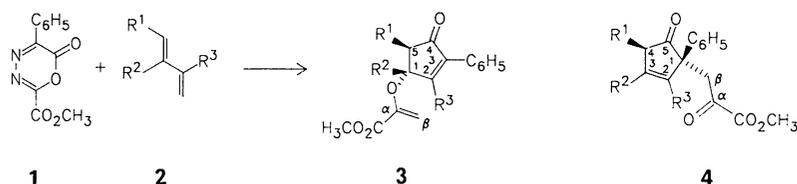
N-Aryl-*O*-acylhydroxylamine: Herstellung durch *O*-Acylierung oder *N*→*O*-Umacylierung und Umsetzung mit Aminen; Modellreaktionen für Schlüssel-schritte im Zusammenhang mit der Carcinogenität aromatischer Amine

J. Maier*, P. Murugaraj, C. Lange, A. Rabenau

Angew. Chem. 100 (1988) **967**...968

Präzisionsbestimmung des Redoxzustandes oxidischer Hoch-*T_c*-Supraleiter

Einen neuen, ungewöhnlichen Weg zu Cyclopentan-Derivaten eröffnet die Titelreaktion (Eintopfverfahren) zu **3** und/oder **4**. Fünfgliedrige Carbocyclen kommen in zahlreichen Naturstoffen vor. Da bisher keine breit anwendbare Synthese bekannt ist, sind neue Methoden besonders willkommen.

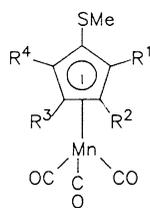


J. Hegmann, M. Christl*, K. Peters, E.-M. Peters, H. G. von Schnering

Angew. Chem. 100 (1988) **969**...970

Die Reaktionskaskade von 6-Oxo-5-phenyl-1,3,4-oxadiazin-2-carbonsäure-methylester und 1,3-Butadienen zu konjugierten und nichtkonjugierten Cyclopentenonen

Funktionalisierte Cyclopentadienyl-Liganden, z. B. mit ein bis fünf Methylthio- und vier bis null Chlorsubstituenten, sind vielversprechende Spezies. Aus dem Komplex [(C₅Cl₄Br)Mn(CO)₃] ließen sich nun sämtliche Glieder der Reihe **1** synthetisieren, in denen diese Liganden enthalten sind. Mit steigender Anzahl MeS-Gruppen nehmen die Donoreigenschaften des Liganden zu.



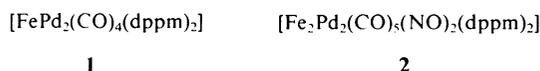
[(C₅Cl_{5-x}(SMe)_x)Mn(CO)₃]
1, x = 1-5

K. Sünkel*, D. Motz

Angew. Chem. 100 (1988) **970**...971

Stufenweise Synthese und Kristallstruktur von Tricarbonyl[pentakis(methylthio)cyclopentadienyl]mangan [(C₅(SMe)₅)Mn(CO)₃]

Warum sind Bi- und Multimetal-Heterogenkatalysatoren selektiver und stabiler als die Monometall-Analoga? Einen Beitrag zur Beantwortung dieser Frage liefern analytische elektronenmikroskopische Untersuchungen an Katalysatoren, die durch thermische Zersetzung der Cluster **1** und **2** auf SiO₂-Trägern hergestellt wurden. Die Untersuchungen weisen auf die Anwesenheit hochdisperser Bimetallpartikel mit dem gleichen Metallverhältnis wie die Cluster hin. Der Katalysator aus dem Cluster **1** enthält nach der Reaktion Pd-Partikel (100-300 Å), der Katalysator aus **2** sowohl Pd- als auch Fe-Partikel (200-500 Å).



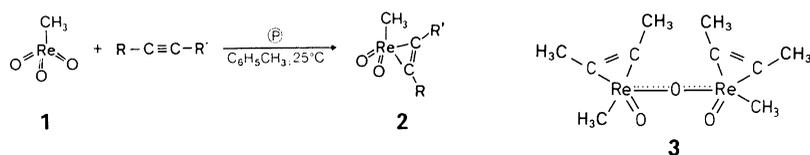
P. Braunstein*, R. Devenish, P. Gallezot, B. T. Heaton*, C. J. Humphreys, J. Kervennal*, S. Mulley, M. Ries

Angew. Chem. 100 (1988) **972**...973

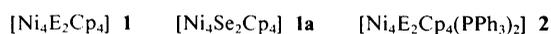
Fe-Pd-Bimetallpartikel auf SiO₂-Trägern - Bildung aus Heterometallclustern und katalytische Aktivität

2.218 Å für O...O in Übergangsmetall-Sauerstoff-Polyedern – das ist ein Rekord! Gehalten wird er von Hochdruck-NaNb₃O₈. Ähnlich kurze Kontakte zwischen nicht aneinander gebundenen O-Atomen treten auch in den Strukturen der Hochdruckphasen NbBO₄ (2.222 Å) und NaTa₃O₈ (2.225 Å) auf. NaNb₃O₈ und NaTa₃O₈ kristallisieren in einer neuartigen Tunnelstruktur: Dodekaeder und verzerrte pentagonale Bipyramiden sind so miteinander verknüpft, daß Kanäle entstehen, in denen sich die Na⁺-Ionen befinden.

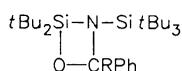
Als ausgezeichnetes Edukt für die Synthese von Rheniumkomplexen mit π -Alkin-Liganden erwies sich Methylrhenium(VII)-oxid **1**. Wie unten skizziert, läßt sich die sauerstoffabstrahierende Wirkung von polymergebundenem Triphenylphosphan P^{\oplus} zur Gewinnung der neuen Komplexe **2** nutzen. Nach theoretischen Arbeiten war die Existenz solcher Re^V-Verbindungen recht unwahrscheinlich. Reduktion von **2**, R = R' = Me, führt zum ersten Re^{IV}-Alkin-Komplex **3**.



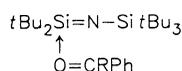
Ni-Ni-Bindungen in 1 und keine Ni-Ni-Bindungen in 2, dafür sprechen die Röntgenstrukturanalysen von **1a** und **2**. Die Komplexe **1** und **2** entstehen gemeinsam bei der Reaktion von [NiCp(PPh₃)Cl] mit E(SiMe₃)₂ (**a**, E = Se; **b**, E = Te). **2** ist aber auch aus **1** und PPh₃ zugänglich. Bei dieser Umsetzung werden alle Bindungen des quadratischen Ni₄-Clusters von **1** gebrochen, und aus den μ_4 -E-Brücken werden μ_3 -E-Brücken.



Das metastabile *t*Bu₂Si=N-Si*t*Bu₃ reagiert mit Benzaldehyd in Pentan schon bei -125°C zum Oxaazasilacyclobutan **1a**; mit Benzophenon entsteht dagegen bei -78°C nur das dunkelrote Addukt **2**, das selbst bei Raumtemperatur und darüber nicht zu **1b** weiterreagiert. Charakteristisch ist für **2** ein ungewöhnlich großer Si-O- und ein kleiner C-O-Abstand (1.927(2) bzw. 1.254(3) Å), d.h. die Bindung zwischen den Reaktanten ist locker.

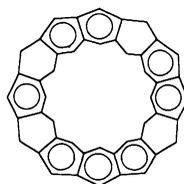


1a, R = H
1b, R = Ph



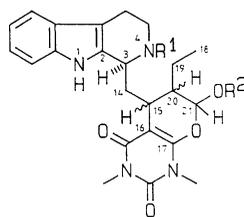
2, R = Ph

Eine Benzol-, eine Anthracen- und zwei Naphthalin-Einheiten, verbunden über 1,4-Cyclohexadien-Baugruppen, charakterisieren die Struktur des Makropolycyclus **1**, der durch sukzessive O₂- und H₂O-Abspaltung aus einem Vorläufer hergestellt werden kann. **1** dürfte den Zugang zu faszinierenden Kohlenwasserstoffen wie [12]Cyclacene und [12]Belten eröffnen.



1

Strictosidin, eine Schlüsselverbindung in der Biosynthese von über tausend Alkaloiden, ist bisher noch nicht totalsynthetisch erhalten worden. Durch Tandem-Knoevenagel/Hetero-Diels-Alder-Reaktion wurden nun die diastereomeren (gut trennbaren) Analoga vom Typ **1** hergestellt (R¹ = Benzoyloxycarbonyl, R² = Benzyl) und zu Indolalkaloiden umgesetzt.



1

K.-J. Range*, M. Wildenauer,
A. M. Heyns

Angew. Chem. 100 (1988) **973**...975

Extrem kurze nichtbindende Sauerstoff-Sauerstoff-Abstände: Die Kristallstrukturen von NbBO₄, NaNb₃O₈ und NaTa₃O₈

J. K. Felixberger, J. G. Kuchler,
E. Herdtweck, R. A. Paciello,
W. A. Herrmann*

Angew. Chem. 100 (1988) **975**...978

Alkin-Koordination an Organorheniumoxide mit Rhenium in hohen Oxidationsstufen

D. Fenske*, A. Hollnagel,
K. Merzweiler

Angew. Chem. 100 (1988) **978**...979

Zur Reaktion von [NiCp(PPh₃)Cl] mit E(SiMe₃)₂; die Strukturen von [Ni₄Se₂Cp₄] und [Ni₄E₂Cp₄(PPh₃)₂] (E = Se, Te)

N. Wiberg*, K. Schurz,
G. Müller*, J. Riede

Angew. Chem. 100 (1988) **979**...981

„Wittig-Reaktionen“ ungesättigter Siliciumverbindungen >Si=Y : Isolierung und Struktur möglicher Zwischenprodukte

P. R. Ashton, N. S. Isaacs,
F. H. Kohnke, A. M. Z. Slawin,
C. M. Spencer, J. F. Stoddart*,
D. J. Williams

Angew. Chem. 100 (1988) **981**...983

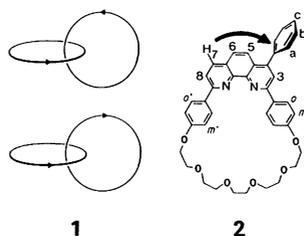
Auf dem Weg zu [12]Collaren

L.-F. Tietze*, J. Bachmann, W. Schul

Angew. Chem. 100 (1988) **983**...985

Synthese von Strictosidin-Analoga durch Hetero-Diels-Alder-Reaktion und deren biomimetische Umsetzung zu Indolalkaloiden

Zwei Ringe mit Vorzugsrichtung als Kettenglieder, die sich auf zwei Arten vereinigen lassen – das ist das Bauprinzip topologisch chiraler [2]Catenanden **1**. Eine solche Verbindung mit **2** als den beiden Einzelringen konnte jetzt durch Templat-Synthese über den Kupfer(I)-Komplex hergestellt werden. Die Chiralität des Komplexes wird durch das ¹H-NMR-Spektrum in Gegenwart von Pirkles Reagens belegt.

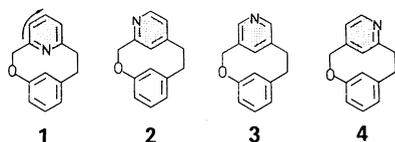


D. K. Mitchell, J.-P. Sauvage*

Angew. Chem. 100 (1988) **985**... 987

Ein topologisch chiraler [2]Catenand

Wie wird sich der Circular dichroismus ändern, wenn das Stickstoffatom des helicalen Pyridinophans **1 sukzessive andere Positionen im Sechsring einnimmt?** Zur Beantwortung dieser Frage wurden die strukturisomeren Pyridinophane **1–4** in einer Zweistufensynthese hergestellt und untersucht. Die so erhaltenen Struktur-Chiroptik-Beziehungen sind eine Herausforderung für theoretisch arbeitende Chemiker.



K. J. Przybilla, F. Vögtle*,
M. Nieger, S. Franken

Angew. Chem. 100 (1988) **987**... 989

Einfluß der Chromophororientierung auf den Circular dichroismus isomerer helicaler Moleküle

Enantiomerentrennung durch Gaschromatographie in wenigen Minuten und bei Temperaturen zwischen 45 und 130°C ist nun für Verbindungen, die keine H-Brücken bilden können, möglich. An peralkylierten oder partiell alkylierten und acylierten Cyclodextrinen wurden Trennfaktoren zwischen 1.021 und 1.279 erreicht. Die Enantioselektivität der stationären Phase beruht – zumindest teilweise – auf Inclusionseffekten.

W. A. König*, S. Lutz, G. Wenz

Angew. Chem. 100 (1988) **989**... 990

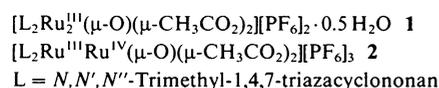
Modifizierte Cyclodextrine – neue, hochenantioselektive Trennphasen für die Gaschromatographie

Trotz Erhöhung der Ru-Ru-Bindungsordnung von 1.0 auf 1.5 wird beim Übergang vom Ru₂^{III}-Komplex **1** zum Ru^{III}Ru^{IV}-Komplex **2** – es wird ein Elektron aus einem antibindenden Molekülorbital entfernt – eine Verlängerung der Ru-Ru-Bindung um 0.084 Å beobachtet. Der rotviolette, diamagnetische Zweikernkomplex **1** wird von starken Säuren (2 M HCl) an der μ-Oxo-Brücke protoniert, wobei der entsprechende μ-Hydroxo-Komplex entsteht, in dem die Ru^{III}-Zentren (d⁵, low spin) antiferromagnetisch gekoppelt sind ($J = -218 \text{ cm}^{-1}$).

P. Neubold, K. Wieghardt*,
B. Nuber, J. Weiss

Angew. Chem. 100 (1988) **990**... 992

μ-Hydroxo- und μ-Oxo-bis(μ-acetato)diruthenium-Komplexe mit schwachen intramolekularen Ru...Ru-Wechselwirkungen

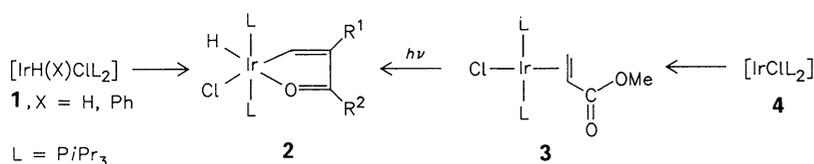


Der Nachweis eines Olefin-Metall-Komplexes als Primärprodukt der Reaktion eines Olefins mit einem koordinativ ungesättigten Komplexfragment ist ebenso überraschend wie der Befund, daß das Produkt einer C–H-Addition stabiler ist als der entsprechende Olefinkomplex. Ausgehend von den fünf-fach koordinierten Hydrido-iridium(III)-Verbindungen **1** entstehen mit Olefinen des Typs H₂C=CR¹–COR² (R¹ = H, Me; R² = Me, OMe) bei 80°C in praktisch quantitativer Ausbeute die Hydrido(vinyl)-Komplexe **2**. Ein anderer Weg zu **2**, R¹ = H, R² = OMe, geht von **4** aus. Mit Acrylsäuremethylester reagiert **4** bei Raumtemperatur zum quadratisch-planaren Olefin-Komplex **3**, der bei Bestrahlung isomerisiert. Eine Rückreaktion findet weder thermisch noch photochemisch statt.

H. Werner*, T. Dirnberger, M. Schulz

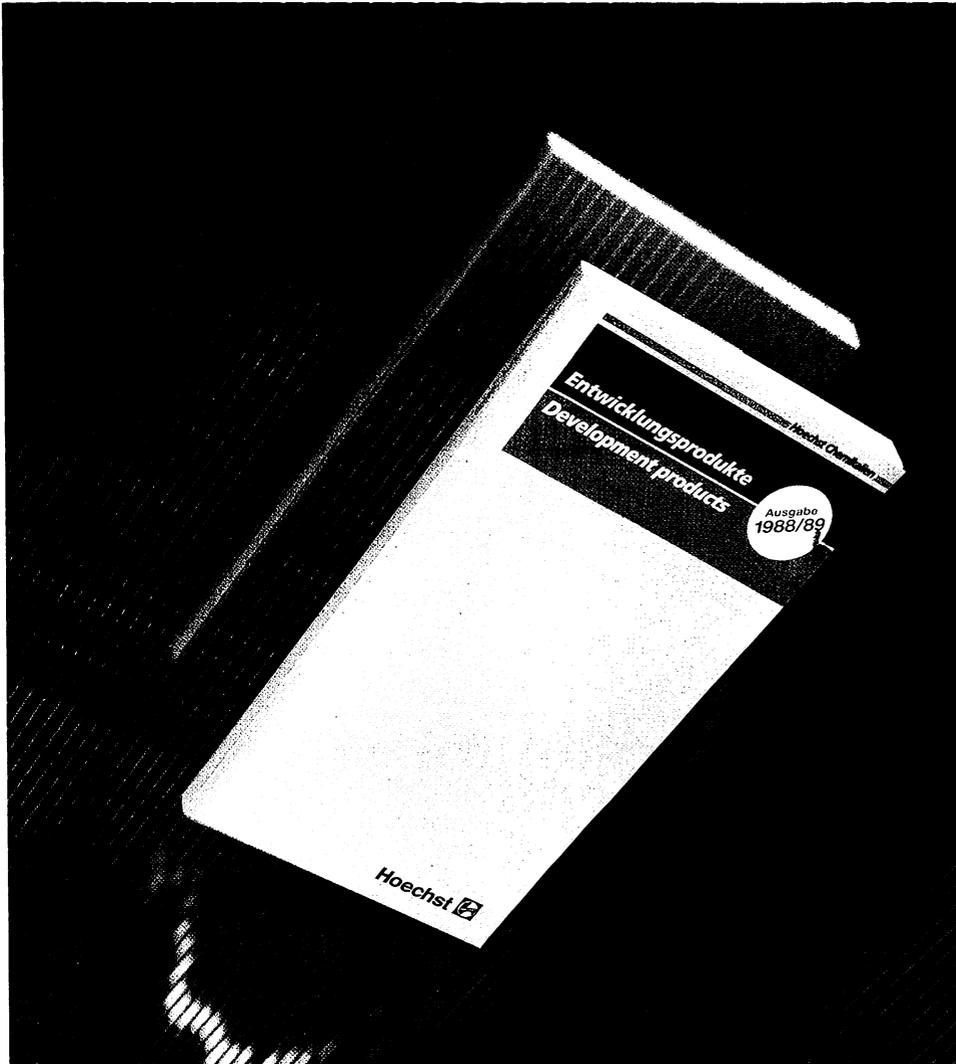
Angew. Chem. 100 (1988) **993**... 994

Darstellung oktaedrischer Hydrido(vinyl)iridium(III)-Komplexe durch C–H-Addition: Beispiel einer thermodynamisch begünstigten Umwandlung $[\text{M}(\text{CHR}=\text{CHX})] \rightarrow [\text{M}(\text{H})(\text{CR}=\text{CHX})]$



Hoechst High Chem

Neue Verbindungen für Ihre Forschung und Produktentwicklung!



Für unsere Partner eine erfolgversprechende Formel: Hoechst High Chem.

Denn Hoechst erschließt ständig neue chemische Verbindungen, die oft den entscheidenden Impuls für Ihre Produktentwicklung geben.

Der Schlüssel dazu: Eine kleine aktuelle Broschüre, in der die neuen Verbindungen zusammengefaßt sind.

Sie liegt jetzt in stark erweitertem Umfang vor: Neben organischen enthält sie jetzt auch anorganische Verbindungen. Außerdem Brom- und Fluorverbindungen von Riedel-de Haën und viele neue phosphororganische Chemikalien.

Nutzen Sie die Verbindungen. Bitte fordern Sie die neue Broschüre mit dem Coupon an!

Hoechst Aktiengesellschaft
Verkauf Feinchemikalien
Postfach 80 03 20
D-6230 Frankfurt am Main 80

Hoechst

Bitte senden Sie mir kostenlos und unverbindlich _____ Exemplare der Broschüre „Entwicklungsprodukte 1988/89“

Bitte kreuzen Sie an, in welchem Arbeitsgebiet Sie tätig sind, damit wir Ihnen auch künftig die für Sie interessantesten Produktinformationen zusenden können.

- | | |
|---|---|
| <input type="checkbox"/> 01 Synthese von org. Verbindungen | <input type="checkbox"/> 14 Kunstharze und Kunststoff-Dispersionen |
| <input type="checkbox"/> 02 Düngemittel | <input type="checkbox"/> 15 Klebstoffe, Dichtungsmassen, Leime |
| <input type="checkbox"/> 03 Pflanzenschutz-/Schädlingsbekämpfungsmittel | <input type="checkbox"/> 16 Bürobedarfsartikel |
| <input type="checkbox"/> 04 Pharmazeutika | <input type="checkbox"/> 17 Foto- und Kopierchemikalien |
| <input type="checkbox"/> 05 Wasch- und Reinigungsmittel | <input type="checkbox"/> 18 Druckfarben |
| <input type="checkbox"/> 06 Putz- und Pflegemittel | <input type="checkbox"/> 19 Papier, Zellstoff |
| <input type="checkbox"/> 07 Kosmetika | <input type="checkbox"/> 20 Hilfsmittel (z. B. für Textil, Papier, Leder) |
| <input type="checkbox"/> 08 Riechstoffe | <input type="checkbox"/> 21 Kunststoffe, Fasern |
| <input type="checkbox"/> 09 Schmierstoffe und technische Öle | <input type="checkbox"/> 22 Baustoffe |
| <input type="checkbox"/> 10 Metallbearbeitungsmittel | <input type="checkbox"/> 23 Sprengstoffe, pyrotechnische Erzeugnisse |
| <input type="checkbox"/> 11 Hydraulikflüssigkeiten | <input type="checkbox"/> 24 Wachs- und Ceresin-Erzeugnisse |
| <input type="checkbox"/> 12 Farbstoffe, Pigmente | <input type="checkbox"/> 25 Chemikalienhandel |
| <input type="checkbox"/> 13 Anstrichmittel, Lacke | <input type="checkbox"/> 26 |

Name _____

Firma _____

Abteilung _____

Postfach/Straße _____

PLZ/Ort _____

Hoechst Aktiengesellschaft · Verkauf Feinchemikalien
Postfach 80 03 20 · D-6230 Frankfurt am Main 80



Zukunftsmusik? Daß die Krümmung spezieller Flächen in Molekülen einen Einfluß auf die Eigenschaften der Moleküle hat, ist z. B. von Zeolithen bekannt. Durch eine einheitliche Beschreibung von Proteinen und Enzymen auf einer ähnlichen Basis läßt sich deren Wirkungsweise in Biosystemen erklären. Als Anwendungsmöglichkeit des vorgestellten Konzepts sei das Design antiviraler Wirkstoffe genannt.

Z. Blum*, S. Lidin, S. Andersson

Angew. Chem. 100 (1988) **995** ... 997

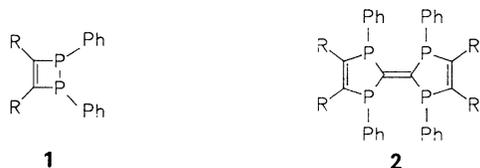
Enzyme und Krümmung

Analoga der Tetrathiafulvalene, die als Bestandteile organischer Metalle und Supraleiter interessieren, sind die Titelverbindungen **2**, die aus den Dihydrodiphospheten **1** erhalten wurden. Die Röntgenstrukturanalyse des Tetrasulfids von **2**, R = Et, ergab planare fünfgliedrige Ringe mit einem Diederwinkel von 4.22° und vollständig lokalisierte CC-Doppelbindungen (R = Me, Et, Ph).

N. Maigrot, L. Ricard,
C. Charrier, F. Mathey*

Angew. Chem. 100 (1988) **997** ... 998

Tetraphosphafulvalene

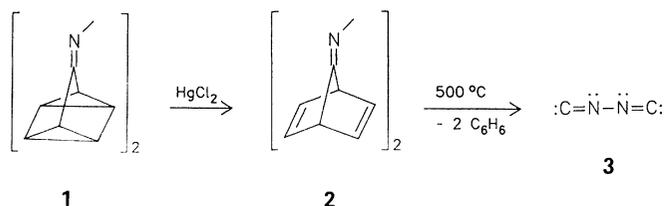


Diisocyan **3, das instabilste C₂N₂-Isomer**, wurde bei der Blitzvakuumthermolyse von **2** erhalten. CNNC **3** ist laut Berechnungen etwa 65 kcal mol⁻¹ weniger stabil als Dicyan (NCCN) und polymerisiert in Lösung oberhalb -30°C. Das Azin **2** wurde aus Quadricyclanonazin **1** in 65% Ausbeute hergestellt. **3** konnte ¹³C- und ¹⁴N-NMR-spektroskopisch sowie massenspektrometrisch identifiziert werden.

T. van der Does, F. Bickelhaupt*

Angew. Chem. 100 (1988) **998** ... 1000

Diisocyan



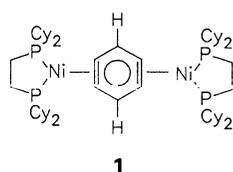
Die Reduktion von koordiniertem N₂ zu Ammoniak bei Atmosphärendruck und Raumtemperatur ist häufig untersucht worden. In allen Fällen verlief die Reduktion stöchiometrisch, erforderte hohe Anteile an Reduktionsmitteln oder mußte elektrochemisch bewerkstelligt werden. Nun wird über die photochemische Reduktion von N₂ zu NH₃ bei 1 atm N₂ und 30°C in wäßriger Lösung berichtet, und zwar in Gegenwart von Partikeln des Halbleiter-Systems CdS/Pt/RuO₂ (Anregung durch sichtbares Licht) und unter Katalyse durch den anionischen Distickstoff-Ruthenium(II)-Komplex [Ru(Hedta)N₂][⊖] (Hedta = Trianion der Ethylendiamintetraessigsäure).

M. M. Taqui Khan*, R. C. Bhardwaj,
C. Bhardwaj

Angew. Chem. 100 (1988) **1000** ... 1002

Photochemische Reduktion von N₂ zu NH₃ in wäßriger Lösung in Gegenwart von CdS/Pt/RuO₂-Partikeln sowie des Anions [Ru(Hedta)N₂][⊖] als Katalysator

Überraschend gut zugänglich ist der goldgelbe Ni⁰-Komplex **1** des unsubstituierten 1,2,4,5-Tetradehydrobenzols C₆H₂. In nur vier Stufen kann **1** aus [NiCl₂(PPh₃)₂] und 1,2-Dichlor-4-fluorbenzol synthetisiert werden. Die C₆H₂Ni₂-Einheit ist planar, und im C₆H₂-Ring sind die Winkel teilweise deformiert (Cy = Cyclohexyl).

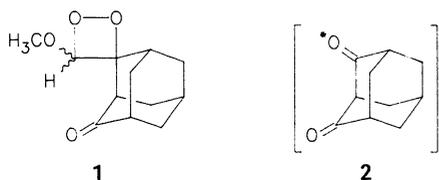


M. A. Bennett*, J. S. Drage,
K. D. Griffiths, N. K. Roberts,
G. B. Robertson,
W. A. Wickramasinghe

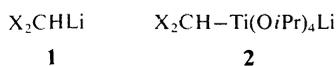
Angew. Chem. 100 (1988) **1002** ... 1004

Stabilisierung von 1,2,4,5-Tetradehydrobenzol durch Komplexierung an zwei Nickel(0)-Zentren

meso-Diketone, in denen nur eine Carbonylgruppe elektronisch angeregt ist, müßten chiral sein. Auf dieser Überlegung basierte der Ansatz zur Synthese des ersten derartigen Moleküls. Aus dem optisch aktiven Dioxetan **1** (ee ca. 69%) wurde das angeregte Adamantandion **2** erhalten, dessen optische Aktivität jedoch experimentell nicht nachgewiesen werden konnte, denn die große räumliche Nähe der Carbonylgruppen ermöglicht eine sehr rasche Racemisierung im angeregten Zustand.



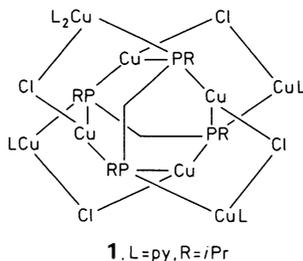
Eine Erhöhung der Zersetzungstemperatur um bis zu 90 K wird für die oft nur bei weniger als -100°C stabilen Köbrich-Reagentien vom Typ **1** ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) erreicht, wenn sie in at-Komplexe wie **2** überführt werden. Die Komplexe **2** zeichnen sich darüber hinaus durch eine beträchtliche Gruppierungsselektivität aus (Aldehyd > Keton, α -Aminoketon > Keton).



Selektiv blockiert werden Aldehydfunktionen in Gegenwart von Ketofunktionen durch leicht zugängliche Halogen(phosphan)übergangsmetallkomplexe wie **1**. Das Verhältnis der Methylierungsprodukte von Heptanal und 2-Hexanon konnte so von ca. 25 : 1 auf 1 : 9 umgekehrt werden. Ursache der Blockierung ist die durch spektroskopische Daten plausibel gemachte Bildung von Komplexen wie **2**.



Ein achtgliedriger Cu_4P_4 -Ring und $\mu_3\text{PRR}'$ -Einheiten mit verzerrt trigonal-bipyramidal koordinierten P-Atomen bestimmen die Struktur des Titelkomplexes **1**. Er läßt sich durch Umsetzung des zweizähligen Silylphosphans $\text{Me}_3\text{Si}(i\text{Pr})\text{PCH}_2\text{P}(i\text{Pr})\text{SiMe}_3$ mit CuCl im Verhältnis 1:4 sowie Pyridin im Überschuß herstellen.



E. W. Meijer*, H. Wynberg

Angew. Chem. 100 (1988) **1004**...1005

Chiralität nur im angeregten Zustand

T. Kauffmann*, R. Fobker, M. Wensing

Angew. Chem. 100 (1988) **1005**...1006

Höhere Thermostabilität und Selektivität von Köbrich-Reagentien durch Transmetallierung

T. Kauffmann*, T. Abel, M. Schreer

Angew. Chem. 100 (1988) **1006**...1008

In-situ-Blockierung einer Aldehydfunktion durch Bildung von (α -Triphenylphosphoniumalkoxy)titan- oder -niobkomplexen

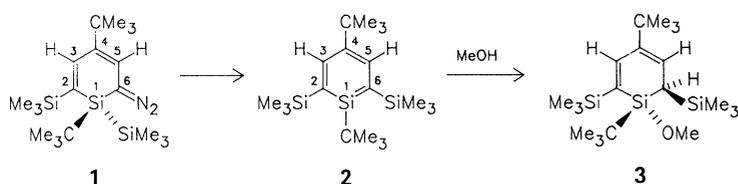
F. Gol, P. C. Knüppel,

O. Stelzer*, W. S. Sheldrick

Angew. Chem. 100 (1988) **1008**...1009

$[\text{Cu}_8(i\text{PrPCH}_2\text{P}i\text{Pr})_2\text{Cl}_4(\text{py})_5]$, ein neuartiger Cu^I -Cluster mit fünffach koordiniertem Phosphor in μ_3 -PRR'-Brücken ($\text{R} = i\text{Pr}, \text{R}' = \text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}$)

Sperrige Substituenten sorgen nicht immer für eine kinetische Stabilisierung. Anders ist es nicht zu erklären, daß die Titelverbindung **2** nur unterhalb -100°C stabil ist. **2** kann durch photochemische N_2 -Abspaltung aus **1** in einer Trapp-Mischung bei -110°C erzeugt und spektroskopisch charakterisiert werden. Mit Methanol reagiert **2** zum Addukt **3**.

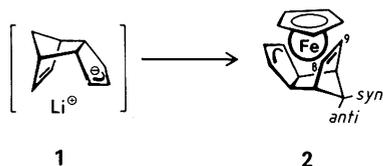


G. Märkl*, W. Schlosser

Angew. Chem. 100 (1988) **1009**...1011

1,4-Di-*tert*-butyl-2,6-bis(trimethylsilyl)silabenzol, das erste in Lösung bei -100°C stabile Silabenzol

Nicht wie üblich durch Kunstgriffe beschleunigt werden muß die Retro-Diels-Alder-Reaktion bei der Lithium-Verbindung **1** – im Gegenteil! Bei **1** liegt der rare Fall vor, daß es reagiert, bevor es untersucht werden kann. Jetzt gelang es, **1** mit solvatisiertem Eisen(II)-chlorid als Titelverbindung **2** abzufangen. **2** interessiert auch im Hinblick auf eine mögliche Folgechemie: Es erinnert an Ferrocen, hat aber ein stark gestörtes π -System.



J. Blümel, F. H. Köhler*,
G. Müller, D. L. Wilkinson

Angew. Chem. 100 (1988) **1011**...1012

Blockieren der Retro-Diels-Alder-Reaktion durch Komplexbildung: η^5 -Cyclopentadienyl(η^5 -dicyclopentadienyl)eisen

Die voraussetzungsfreie Strukturbestimmung des Pseudooxids TiNF, eines hell- bis olivgrünen, luftstabilen und chemisch weitgehend inerten Pulvers, gelang durch Synchrotron-Pulverdiffraktometrie. TiNF hat Anatasstruktur und weist, auch nach elektronenmikroskopischen Befunden, keine Überstruktur auf. Synthetisiert wurde TiNF durch Ammonolyse von aktiviertem $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ mit einem trockenen, O_2 -freien NH_3 -Strom.

C. Wüstefeld, T. Vogt, U. Löchner,
J. Strähle*, H. Fueß*

Angew. Chem. 100 (1988) **1013**

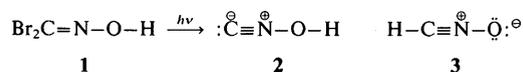
Synthese von TiNF und Strukturbestimmung durch Pulverdiffraktometrie mit Synchrotronstrahlung

Fälschlich ist über viele Jahrzehnte der Knallsäure die Carboxim-Struktur **2** zugeschrieben worden. Heute weiß man, daß die Knallsäure als Formonitroxid **3** aufzufassen ist. Die Darstellung des wirklichen Carboxims **2** – durch Bestrahlung von Dibromformoxim **1** in einer Ar-Matrix bei 12 K – schließt nun den Kreis. Damit sind alle vier „chemisch vernünftigen“ Isomere mit der Atomkombination C,H,N,O bekannt.

G. Maier*, J. H. Teles,
B. A. Hess, Jr., L. J. Schaad

Angew. Chem. 100 (1988) **1014**...1015

Carboxim (Isoknallsäure)



* Korrespondenzautor

Neue Bücher

The Chemistry of the Metal-Carbon Bond.
Vol. 4: The Use of Organometallic Compounds in Organic Synthesis
F. R. Hartley

H. Werner
Angew. Chem. 100 (1988) **1015**

Membranrezeptoren und ihre Effektorsysteme
H. Repke, C. Liebmann

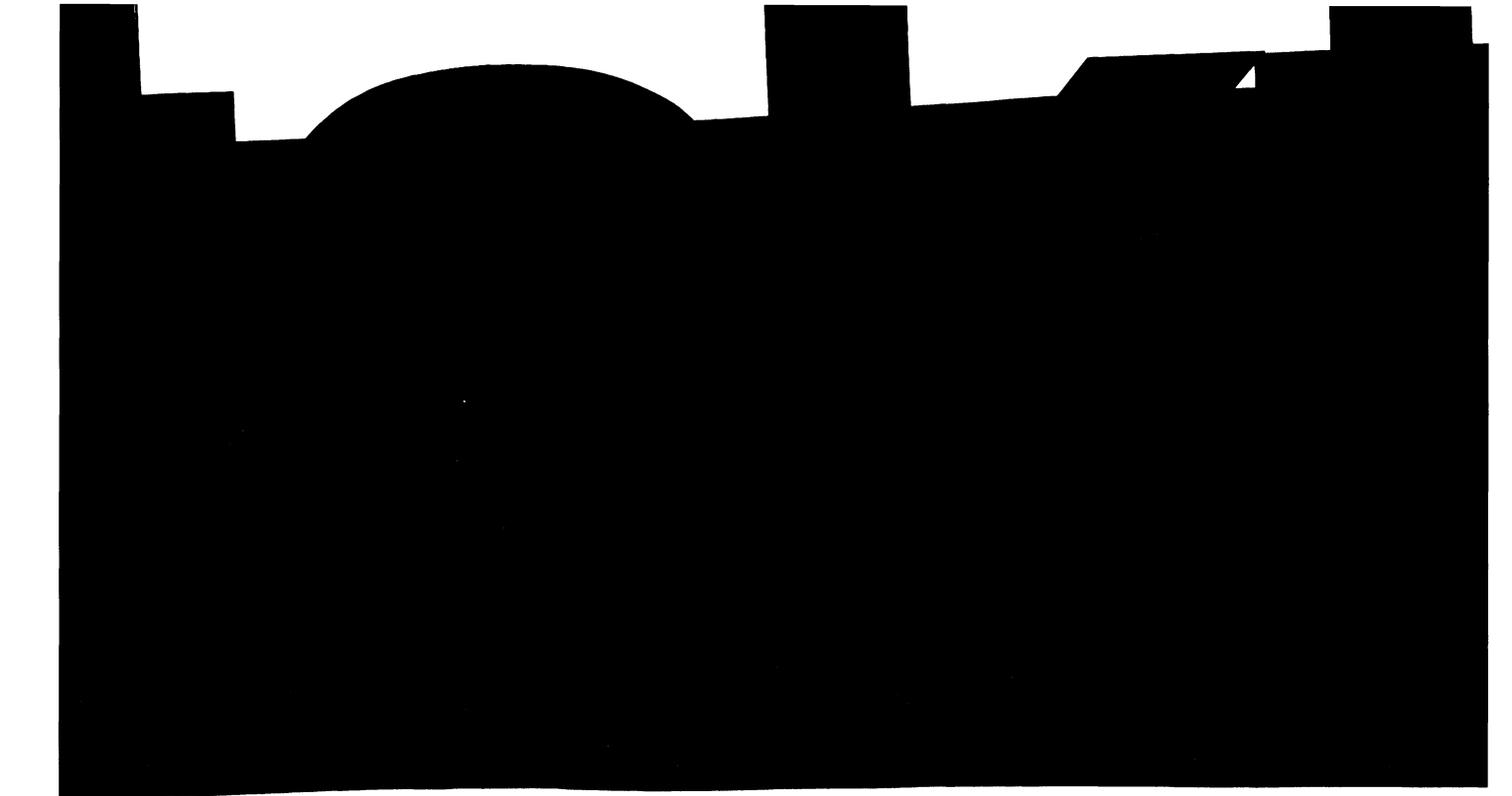
M. Engelhard
Angew. Chem. 100 (1988) **1016**

The Chemistry of Inorganic Homo- and Heterocycles
I. Haiduc, D. B. Sowerby

P. P. Power
Angew. Chem. 100 (1988) **1016**

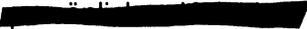
Two-Dimensional NMR Spectroscopy.
W. R. Croasmun, R. M. K. Carlson

R. Boelens
Angew. Chem. 100 (1988) **1018**



Durch direkte Drähte vermeiden wir Verwicklungen.

Ein direkter Draht zwischen Geschäftspartnern verhindert Mißverständnisse und ist Voraussetzung für die gemeinsame Lösung von Aufgaben.

Bei uns stimmt die Chemie. Denn unser dichtes Vertriebsnetz mit Niederlassungen in aller Welt sorgt für Kundennähe. Und gemeinsam mit unseren Kunden entwickeln wir maßgeschneiderte Problemlösungen. In engem 

Auch deshalb haben wir unseren Platz unter den größten Chemieunternehmen in Deutschland. Seit Generationen.

Für alle weiteren Informationen finden Sie bei uns den richtigen Ansprechpartner.

Wacker-Chemie GmbH
Öffentlichkeitsarbeit
Prinzregentenstraße 22
D-8000 München 22
Telefon (089) 21 09 - 15 08

WACKER

Chemie aus Bayern. Für die Welt.

Advanced Materials

<i>H. Finkelmann</i> Liquid Crystals — State of the Art	1019
<i>W. A. Kaysser, G. Petzow</i> Advanced Materials by Powder Metallurgy	1021
<i>M. T. Reetz</i> New Methods for the Anionic Polymerization of α -Activated Olefins	1026
Conference Report	1030
Research News	1031
Book Reviews	1033
Conference Calendar	1037

Neue Geräte und Chemikalien A-246

Bezugsquellen A-251

Englische Fassungen aller Aufsätze und Zuschriften dieses Heftes erscheinen in der Juli-Ausgabe der Zeitschrift "ANGEWANDTE CHEMIE *International Edition in English*". Entsprechende Seitenzahlen können einer Konkordanz entnommen werden, die im August-Heft der deutschen Ausgabe abgedruckt wird.

ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

Kuratorium:

H. Schmidbaur, K. Decker, H. Dörfel, H. Harnisch,
H. Offermanns, H. Paulsen, C. Rüchardt, H. Rudolph,
H. G. von Schnering, D. Seebach, G. Tölg, G. Wegner,
Al. Weiss, E.-L. Winnacker

Redaktion:

P. Gölitz, G. Kruse, E. Weber mit E. Schweikart
Pappelallee 3, D-6940 Weinheim
Tel. (06201) 6023 15

Telex 465516 vchwh d, Telefax (06201) 602328

Verlag und Anzeigenabteilung:

VCH Verlagsgesellschaft mbH
Postfach 1260/1280, D-6940 Weinheim
Tel. (06201) 602-0

Telex 465516 vchwh d, Telefax (06201) 602328

Erscheinungsweise:

Monatlich.
Bestellungen richten Sie bitte an Ihre Buchhandlung oder unmittelbar an den Verlag.

Adressänderungen und Reklamationen teilen Sie bitte, je nach Weg, auf dem Sie die Zeitschrift beziehen, Ihrer Buchhandlung oder dem Verlag umgehend mit.

Buchbesprechungen: Die Redaktion behält sich bei der Besprechung von Büchern, die unverlangt zur Rezension eingehen, eine Auswahl vor. Nicht rezensierte Bücher werden nicht zurückgesandt.

Bezugspreise (zuzüglich Versandkosten):

Bezugspreise:

Jahresbezugspreis	DM 660.00
Einzelheft	DM 60.00

Für Mitglieder der Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh):

Institutionelle Mitglieder	DM 460.00
Ordentliche persönliche Mitglieder	DM 250.00
Studentische Mitglieder	DM 98.00

GDCh-Mitglieder können die Zeitschrift nur direkt vom Verlag beziehen.

Lieferung: Im Gebiet der Bundesrepublik Deutschland durch Postzeitungsvertrieb oder durch den Sortimentsbuchhandel, nach dem Ausland direkt unter Kreuzband oder ebenfalls durch den Sortimentsbuchhandel. Lieferung erfolgt auf Rechnung und Gefahr des Empfängers. Gerichtsstand und Erfüllungsort: Weinheim.

Abbestellungen sind nur zum Ende eines Kalenderjahres möglich und müssen spätestens drei Monate vor diesem Termin beim Verlag eingegangen sein.

For the USA and Canada: Published monthly by VCH Publishers, Inc., 303 N.W. 12th Avenue, Deerfield Beach FL 33442-1788; Telex 5 101011 i04 VCHPUB; Telefax (305) 428-8201; Telephone (305) 428-5566 or (800) 422-8824. Second-class postage paid at Deerfield Beach FL 33441. Annual subscription price: US\$ 395.00 including postage and handling charges; reduced rate for individual members of the American Chemical Society on request. - Printed in the Federal Republic of Germany.

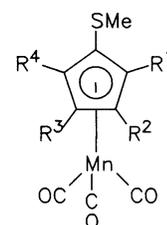
U.S. Postmaster: Send address changes to VCH Publishers, Inc., 303 N.W. 12th Avenue, Deerfield Beach FL 33442-1788.

Stufenweise Synthese und Kristallstruktur von Tricarbonyl[pentakis(methylthio)cyclopentadienyl]mangan $[(C_5(SMe)_5)Mn(CO)_3]^{**}$

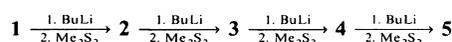
Von *Karlheinz Sünkel** und *Doris Motz*

Komplexe mit funktionell substituierten Cyclopentadienyl-Liganden sind eine interessante Verbindungsklasse^[2]. Die funktionelle Gruppe kann sowohl durch ihren elektronischen Einfluß als auch durch ihre Fähigkeit, weitere Metallfragmente zu koordinieren, von großer Bedeutung für die Reaktivität, etwa die katalytische Aktivität, des Komplexes sein^[3,4]. Während eine Vielzahl von Metallkomplexen mit *einer* funktionellen Gruppe am Cyclopentadienylring bekannt sind, gibt es nur relativ wenige Beispiele mit fünf derartigen Substituenten R (R = Cl^[5], Br^[6], CO₂Me^[7]). Obwohl die Anionen $[C_5(CN)_5]^{⊖[8]}$ und $[C_5(SMe)_5]^{⊖[9]}$ seit einiger Zeit bekannt sind, gelang es bisher nicht, sie als Liganden in π -Komplexe einzubauen. Angesichts des gestiegenen Interesses an mono- und dichalco-gen-substituierten Ferrocenen^[10] haben wir eine stufenweise Synthese des Komplexes **5**, ausgehend von dem aus $[(C_5Cl_4Br)Mn(CO)_3]$ erhältlichen Komplex **1**^[1], entwickelt.

Durch sukzessiven Halogen-Metall-Austausch und Umsetzungen mit Dimethyldisulfan läßt sich jedes Glied der Reihe $[\eta^5-C_5Cl_{5-x}(SMe)_x]Mn(CO)_3$ mit x = 1-5 erhalten.



1 - 5



	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
1	Cl	Cl	Cl	Cl
2	Cl	SMe	Cl	Cl
3	Cl	SMe	SMe	Cl
4	SMe	SMe	SMe	Cl
5	SMe	SMe	SMe	SMe

Bei der Umsetzung von **1** mit BuLi/Me₂S₂ sind prinzipiell zwei Stereoisomere von **2** zu erwarten. Eine Kristallstrukturanalyse zeigt, daß sich das 1,3-disubstituierte Isomer gebildet hat^[11].

[*] Dr. K. Sünkel, D. Motz
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Meiserstraße 1, D-8000 München 2

[**] Komplexchemie perhalogenerter Cyclopentadiene und Alkine, 2. Mitteilung. Herrn Prof. Dr. W. Beck danken wir für sein förderndes Interesse und die Unterstützung mit Institutsmitteln. - 1. Mitteilung: [1].

Auch von der mit fünf Methylthiogruppen substituierten Verbindung **5** konnte die Kristallstruktur gelöst werden^[12] (Abb. 1). Während sich im freien Liganden (in Form seines AsPh₄-Salzes^[9]) vier Methylgruppen auf einer Seite der Ringebene befinden, sind im Komplex drei SMe-Gruppen (allerdings vier S-Atome) auf der dem Mangan abgewandten Ringseite angeordnet. Die Abweichungen von der Planarität sind im Fünfring mit maximal +0.31 pm (bei C13) und -0.37 pm (bei C14) nur gering. Die Schwefelatome, deren Methylgruppen zum Mangan hinweisen (S12 und S15), sind deutlich aus der Ringebene vom Metall weg verschoben (um 19.8 bzw. 18.1 pm) und weisen auch die größten Winkel C_{Ring}-S-C_{Methyl} auf (104.2(4) bzw. 104.4(4)°). Die mittleren Abstände Mn-C_{Ring} und C-C betragen 214.7(9) ± 1.8 pm bzw. 142.7(12) pm (im freien Liganden 142 ± 2 pm^[9]), wobei lediglich der verkürzte Abstand C11-C12 (140.4(12) pm) auffällt.

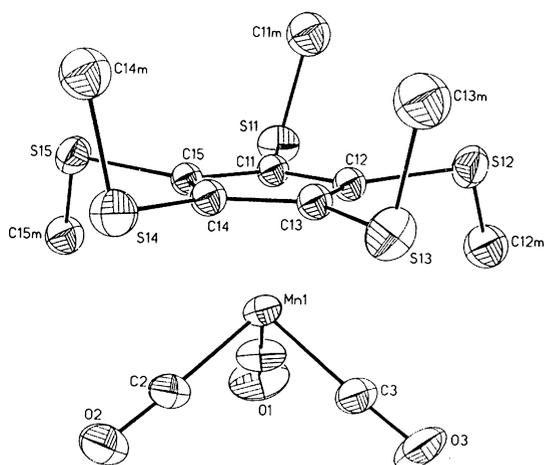


Abb. 1. Struktur von **5** im Kristall. 20% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, ohne H-Atome. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Winkel [°]: Mn1-C11 216.5(9), Mn1-C12 215.3(8), Mn1-C13 213.5(9), Mn1-C14 213.1(9), Mn1-C15 215.0(8), C11-C12 140.4(12), C11-C15 143.4(12), C12-C13 143.7(12), C13-C14 142.6(12), C14-C15 143.5(12); C12-C11-C15 109.0(7), C11-C12-C13 108.3(7), C12-C13-C14 107.4(7), C13-C14-C15 108.5(7), C11-C15-C14 106.8(7), C11-S11-C11m 101.3(5), C12-S12-C12m 104.2(4), C13-S13-C13m 101.1(5), C14-S14-C14m 99.9(5), C15-S15-C15m 104.4(4).

Aus den Strukturen von **2** und **5** läßt sich schließen, daß **3** die Schwefelsubstituenten in den Positionen 1, 3, 4, und zwar mit vom Mangan weggerichteten Methylgruppen, enthält^[11b], während in **4** im Kristall eine Methylgruppe bereits zum Mangan hinweist. Die spektroskopischen Daten von **1-5** zeigen, daß mit zunehmender Anzahl der Methylthiosubstituenten die Elektronendichte am Schwefel ab- und am Metall zunimmt: Die Methylsignale verschieben sich im ¹H-NMR-Spektrum zu tiefem Feld und die ν(CO)-Frequenzen zu niedrigen Wellenzahlen. Interessant erscheint auch, daß in den 90MHz-¹H-NMR-Spektren die Methylgruppen (außer bei **4**) immer nur ein einziges Signal ergeben. Selbst wenn man bei Raumtemperatur eine schnelle Inversion am Schwefel annehmen kann, die zur Mittelung der Signale für die „cis“- oder „trans“-Methylgruppen führt, ist doch noch unklar, warum die unterschiedliche Art der Nachbargruppen im Ring nicht bei **3**, jedoch bei **4** zu zwei Absorptionen führt.

Die Verbindungen wurden auch auf ihre Eignung als Komplexliganden für andere Metalle geprüft. Erste Versuche zeigen, daß sie die für Thioether üblichen Komplexbildungsreaktionen eingehen. So bildet **3** mit [Pd(PhCN)₂Cl₂] eine Verbindung, in welcher die beiden

benachbarten Methylthiogruppen chelatartig eine PdCl₂-Einheit koordinieren. Im ¹H-NMR-Spektrum treten zwei Singulets im Verhältnis 2 : 1 auf; das erste Singulett ist gegenüber dem Signal von **3** deutlich nach tiefem Feld verschoben.

Arbeitsvorschriften

Alle Arbeiten wurden unter trockenem N₂ durchgeführt. Von **2** bis **5** liegen passende C,H,S-Analysen vor.

2: 1.45 g (3.47 mmol) [(C₅Cl₄Br)Mn(CO)₅] werden in 20 mL Et₂O gelöst und auf -60°C gekühlt. Nacheinander werden 2.17 mL 1.6 M BuLi-Lösung in Hexan (3.47 mmol), 0.3 mL (3.47 mmol) Me₂S₂, 2.17 mL BuLi-Lösung und 0.3 mL Me₂S₂ zugesetzt. Während 3 h wird auf -30°C erwärmt und dann das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird zweimal mit je 20 mL Hexan extrahiert. Die Extrakte werden bis auf etwa 1 mL eingengt und auf -78°C gekühlt, wobei **2** als gelber, kristalliner Niederschlag anfällt. Ausbeute 1.02 g (74%), Fp = 65-67°C. IR: ν(CO) (Hexan): 2044, 2040, 1978, 1969 cm⁻¹. 90MHz-¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1.84 (SCH₃). ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 111.5, 104.0, 89.8 (C₃R₅); 20.3 (SCH₃).

3: Aus 930 mg (2.14 mmol) **2**, 1.34 mL (2.14 mmol) BuLi-Lösung und 0.19 mL (2.14 mmol) Me₂S₂ in 10 mL Et₂O werden analog zur Synthese von **2** gelbe Kriställchen von **3** erhalten. Ausbeute 630 mg (66%), Fp = 70-71°C. IR: ν(CO) (Hexan): 2038, 2033, 1975, 1967 cm⁻¹. 90MHz-¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1.92 (SCH₃). ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 112.0, 97.8, 91.6 (C₃R₅), 20.3 (SCH₃). Ebenso werden **4** aus **3** und **5** aus **4** erhalten:

4: Ausbeute 57%, Fp = 59-60°C. IR: ν(CO) (Hexan): 2037, 2033, 1965 cm⁻¹. 90MHz-¹H-NMR (C₆D₆): δ = 2.06, 2.04 (SCH₃). ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 113.2, 105.2, 99.2 (C₃R₅), 20.8, 20.1 (SCH₃).

5: Ausbeute 32%, Fp = 93-94°C. IR: ν(CO) (Hexan): 2030, 2026, 1958 cm⁻¹. 90MHz-¹H-NMR (C₆D₆): δ = 2.15 (SCH₃). ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 106.6 (C₃R₅), 20.4 (SCH₃).

Eingegangen am 11. Februar, veränderte Fassung am 24. März 1988 [Z 2614]

- [1] K. Sünkel, D. Motz, *Chem. Ber.* 121 (1988) 799.
 [2] D. W. Macomber, W. P. Hart, M. D. Rausch, *Adv. Organomet. Chem.* 21 (1982) 1.
 [3] a) H. Bönemann, *Angew. Chem.* 97 (1985) 264; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 248; b) K. Abdullah, B. L. Booth, C. Stacey, *J. Organomet. Chem.* 293 (1985) 103.
 [4] B. D. Zwick, A. M. Arif, A. T. Patton, J. A. Gladysz, *Angew. Chem.* 99 (1987) 921; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 910.
 [5] a) F. L. Hedberg, H. Rosenberg, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 870; b) K. J. Reimer, A. Shaver, *Inorg. Chem.* 14 (1975) 2707; c) W. A. Herrmann, M. Huber, *Chem. Ber.* 111 (1978) 3124; d) Übersicht: W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* 90 (1978) 855; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 800.
 [6] a) V. A. Nefedov, *Zh. Org. Khim.* 9 (1973) 719; b) W. A. Herrmann, M. Huber, *J. Organomet. Chem.* 140 (1977) 55.
 [7] a) C. Arsenault, P. Bougeard, B. G. Sayer, S. Yeroushalmi, M. J. McGlinchey, *J. Organomet. Chem.* 265 (1984) 283; b) M. I. Bruce, R. C. Wallis, M. L. Williams, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1983, 2183.
 [8] a) O. W. Webster, *J. Am. Chem. Soc.* 88 (1966) 4055; b) R. E. Christopher, L. M. Venanzi, *Inorg. Chim. Acta* 7 (1973) 489.
 [9] F. Wudl, D. Nalewajek, F. J. Rotella, E. Gebert, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1983) 5885.
 [10] a) M. Herberhold, P. Leitner, *J. Organomet. Chem.* 336 (1987) 153; b) R. Broussier, A. Abdulla, B. Gautheron, *ibid.* 332 (1987) 165; c) R. V. Honeychuck, M. Okoroafor, L. Shen, C. H. Brubaker, Jr., *Organometallics* 5 (1986) 482; d) B. McCulloch, D. L. Ward, J. D. Woolins, C. H. Brubaker, Jr., *ibid.* 4 (1985) 1425.
 [11] a) K. Sünkel, D. Motz, unveröffentlicht; b) eine solche Struktur konnten wir mit dem zu **3** analogen Komplex [(C₅Cl₂(SPh)₃)Mn(CO)₅] nachweisen.
 [12] **5**: Kristalldaten: Kristallgröße: 0.45 × 0.36 × 0.10 mm³ (aus Methylcyclohexan); monoklin P2₁/c, Z = 4; a = 933.2(5), b = 1525.2(7), c = 1312.9(6) pm; β = 92.017(37)°; V = 1867.5(14) × 10⁶ pm³; 4 ≤ 2θ ≤ 35° (MoKα, λ = 71.069 pm); ω-Scan, Δω = ± 0.8°, 8 ≤ ω ≤ 29.3° min⁻¹; gemessen ± h, k, ± l, 2434 Reflexe gemessen, davon 988 unabhängige beobachtete (I ≥ 2σ(I)) Reflexe; empirische Absorptionskorrektur (μ = 12.23 cm⁻¹). Strukturlösung mit SHELXTL 4.1 über direkte Methoden und anschließende mehrfache Differenzfourieranalysen. Mn, S und CO-s isotrop verfeinert; Lage der Wasserstoffatome für idealisierte Geometrie berechnet mit U₁₁ = 1.2 × U_c; R = 0.0543, R_w = 0.0568. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52947, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.