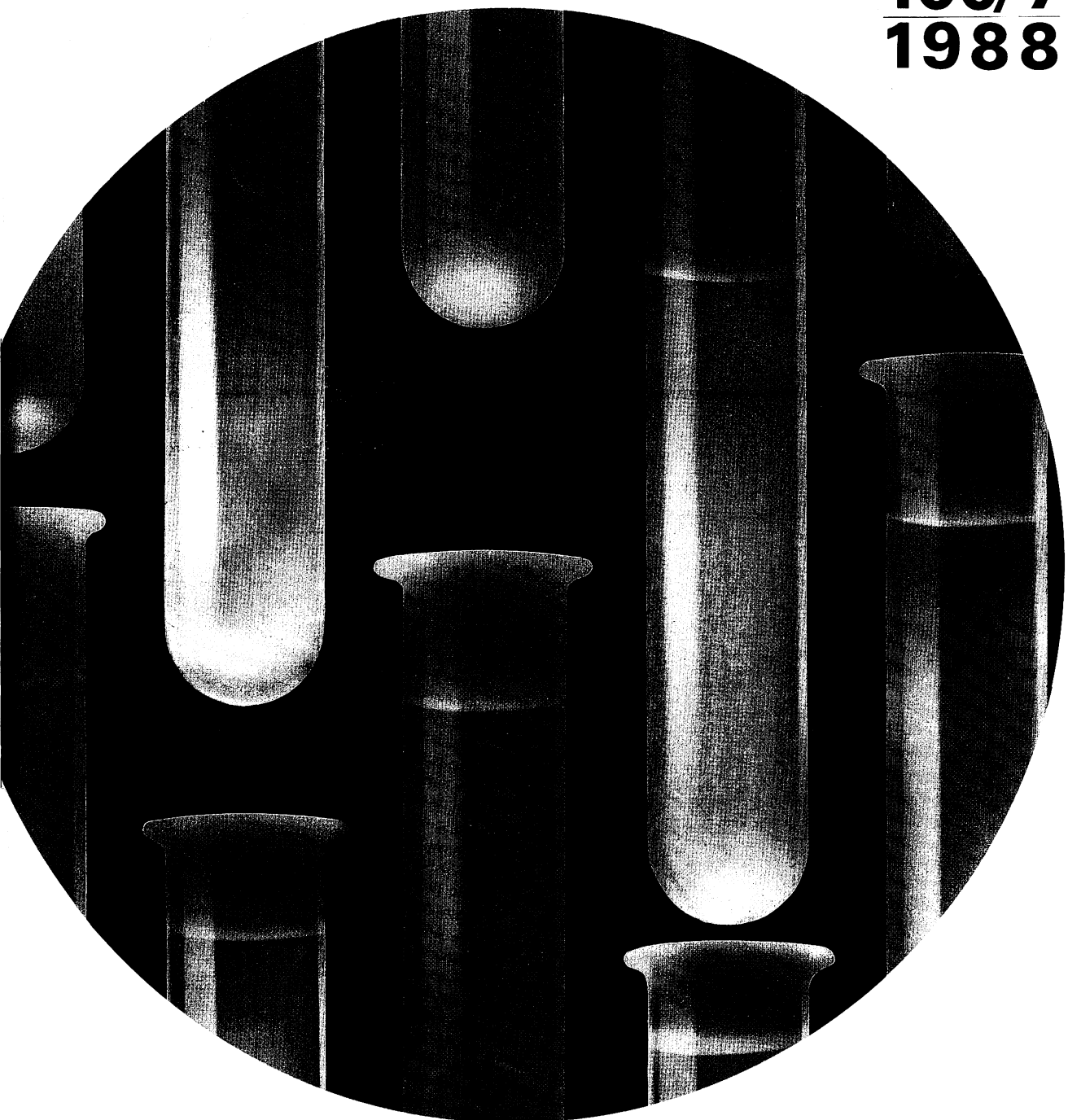


# ANGEWANDTE

# 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

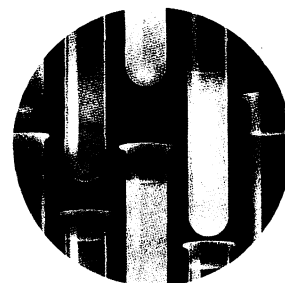
Seite 1019-1040:  
**ADVANCED**  
**MATERIALS**

# ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben  
von der Gesellschaft  
Deutscher Chemiker

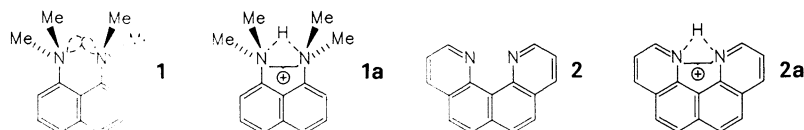
100 (1988) 7

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

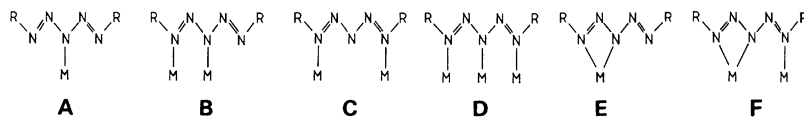
„Protonenschwamm“-Verbindungen und die Geometrie von Wasserstoffbrücken: Aromatische Stickstoffbasen mit ungewöhnlicher Basizität

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(N<sub>5</sub>)Tol<sup>⊖</sup> sicherlich nicht erschöpft – eine Annahme, die weitere Untersuchungen initiieren sollte.

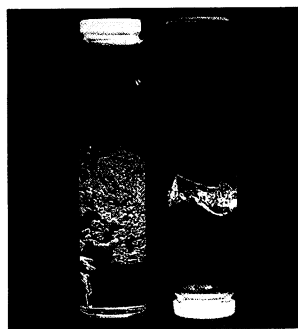


J. Beck\*, J. Strähle

*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.

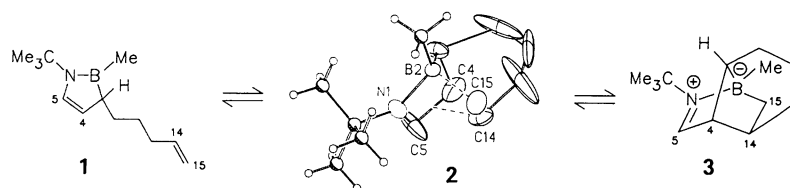
E. T. Kaiser\*

*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.

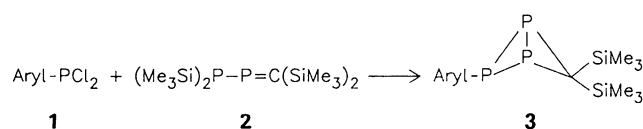


G. Schmid\*, W. Meyer-Zaika,  
R. Boese, N. Augart

*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).

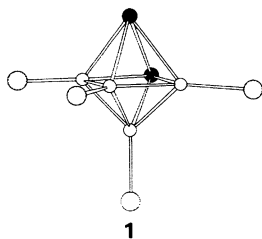


R. Appel\*, B. Niemann, M. Nieger

*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.

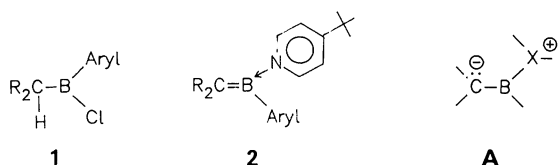


W. Haubold\*, W. Keller, G. Sawitzki

*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).

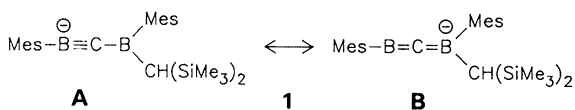


H. Lukasch, G. Schmidt-Lukasch, U. Lippold, A. Berndt\*

*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.

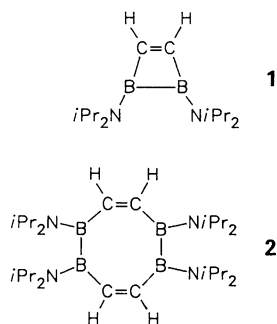


R. Hunold, J. Allwohn, G. Baum, W. Massa, A. Berndt\*

*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 ( $R^1 = H$ ).

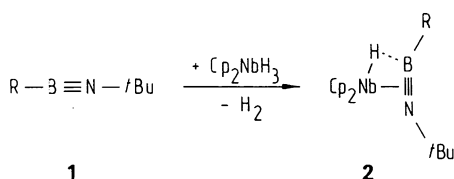


A. Krämer, H. Pritzkow, W. Siebert\*

*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**,  $R = Me_3Si(tBu)N$ ).

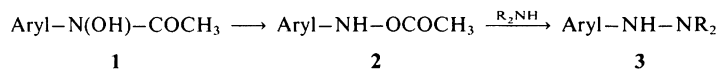


E. Bulak, G. E. Herberich, I. Manners, H. Mayer, P. Paetzold\*

*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-NH<sub>2</sub> 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<sub>c</sub>*-Supraleitern genau zu bestimmen**, ist besonders wichtig. Am Prototyp YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6.5+δ</sub> wurde die Leistungsfähigkeit zweier neuer chemischer Methoden demonstriert, wobei δ direkt ermittelt wird. Während bei der einen Methode die Verschiebung des Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup>-Konzentrationsverhältnisses bestimmt wird, mißt man bei der anderen den O<sub>2</sub>-Druck nach Reaktion der Oxidkeramik mit Wasser.

G. Boche\*, F. Bosold, S. Schröder

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

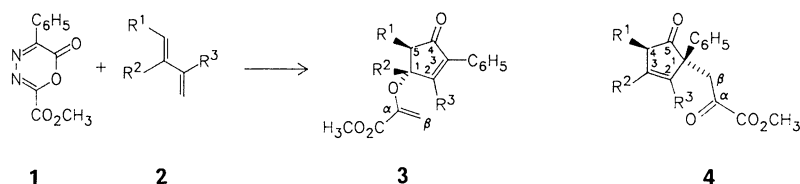
*N*-Aryl-*O*-acetylhydroxylamine: Herstellung durch *O*-Acylierung oder *N*→*O*-Umacylierung und Umsetzung mit Aminen; Modellreaktionen für Schlüsselschritte im Zusammenhang mit der Carcinogenität aromatischer Amine

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

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

Präzisionsbestimmung des Redoxzustandes oxidischer Hoch-*T<sub>c</sub>*-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.

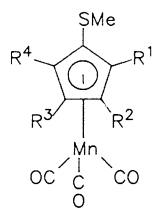


J. Hegmann, M. Christl\*, K. Peters, E.-M. Peters, H. G. von Schnering

*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 [(C<sub>5</sub>Cl<sub>4</sub>Br)Mn(CO)<sub>3</sub>] 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.



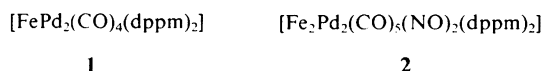
[(C<sub>5</sub>Cl<sub>5-x</sub>(SMe)<sub>x</sub>)Mn(CO)<sub>3</sub>]  
**1**, x = 1-5

K. Sünkel\*, D. Motz

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

Stufenweise Synthese und Kristallstruktur von Tricarbonyl[pentakis(methylthio)cyclopentadienyl]mangan [(C<sub>5</sub>(SMe)<sub>5</sub>)Mn(CO)<sub>3</sub>]

**Warum sind Bi- und Multimetall-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 SiO<sub>2</sub>-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).



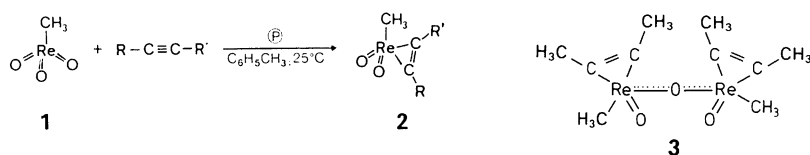
P. Braunstein\*, R. Devenish, P. Gallezot, B. T. Heaton\*, C. J. Humphreys, J. Kervennal\*, S. Mulley, M. Ries

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

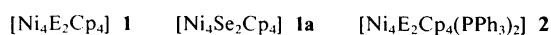
Fe-Pd-Bimetallpartikel auf SiO<sub>2</sub>-Trägern - Bildung aus Heterometallclustern und katalytische Aktivität

**2.218 Å für O...O in Übergangsmetall-Sauerstoff-Polyedern – das ist ein Rekord!** Gehalten wird er von Hochdruck-NaNb<sub>3</sub>O<sub>8</sub>. Ähnlich kurze Kontakte zwischen nicht aneinander gebundenen O-Atomen treten auch in den Strukturen der Hochdruckphasen NbBO<sub>4</sub> (2.222 Å) und NaTa<sub>3</sub>O<sub>8</sub> (2.225 Å) auf. NaNb<sub>3</sub>O<sub>8</sub> und NaTa<sub>3</sub>O<sub>8</sub> kristallisieren in einer neuartigen Tunnelstruktur: Dodekaeder und verzerrte pentagonale Bipyramiden sind so miteinander verknüpft, daß Kanäle entstehen, in denen sich die Na<sup>+</sup>-Ionen befinden.

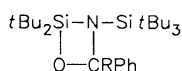
**Als ausgezeichnetes Edukt für die Synthese von Rheniumkomplexen mit  $\pi$ -Alkin-Liganden** erwies sich Methylrhenium(VII)-oxid **1**. Wie unten skizziert, läßt sich die sauerstoffabstrahierende Wirkung von polymergebundenem Triphenylphosphan  $\text{P}^{\oplus}$  zur Gewinnung der neuen Komplexe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



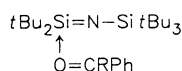
**Ni-Ni-Bindungen in 1 und keine Ni-Ni-Bindungen in 2**, dafür sprechen die Röntgenstrukturanalysen von **1a** und **2**. Die Komplexe **1** und **2** entstehen gemeinsam bei der Reaktion von [NiCp(PPh<sub>3</sub>)Cl] mit E(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (**a**, E = Se; **b**, E = Te). **2** ist aber auch aus **1** und PPh<sub>3</sub> zugänglich. Bei dieser Umsetzung werden alle Bindungen des quadratischen Ni<sub>4</sub>-Clusters von **1** gebrochen, und aus den  $\mu_4$ -E-Brücken werden  $\mu_3$ -E-Brücken.



**Das metastabile *t*Bu<sub>2</sub>Si=N-Si<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub> 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

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

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

Extrem kurze nichtbindende Sauerstoff-Sauerstoff-Abstände: Die Kristallstrukturen von NbBO<sub>4</sub>, NaNb<sub>3</sub>O<sub>8</sub> und NaTa<sub>3</sub>O<sub>8</sub>

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

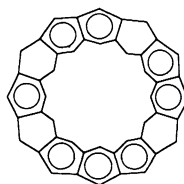
Zur Reaktion von [NiCp(PPh<sub>3</sub>)Cl] mit E(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; die Strukturen von [Ni<sub>4</sub>Se<sub>2</sub>Cp<sub>4</sub>] und [Ni<sub>4</sub>E<sub>2</sub>Cp<sub>4</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (E = Se, Te)

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

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

„Wittig-Reaktionen“ ungesättigter Siliciumverbindungen  $\text{>Si=Y}$ : Isolierung und Struktur möglicher Zwischenprodukte

**Eine Benzol-, eine Anthracen- und zwei Naphthalin-Einheiten**, verbunden über 1,4-Cyclohexadien-Baugruppen, charakterisieren die Struktur des Makropolycyclus **1**, der durch sukzessive O<sub>2</sub>- und H<sub>2</sub>O-Abspaltung aus einem Vorläufer hergestellt werden kann. **1** dürfte den Zugang zu faszinierenden Kohlenwasserstoffen wie [12]Cyclacene und [12]Belten eröffnen.



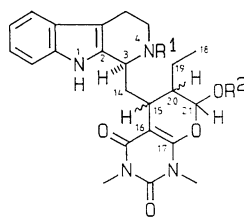
**1**

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

**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 (R<sup>1</sup> = Benzoyloxycarbonyl, R<sup>2</sup> = Benzyl) und zu Indolalkaloiden umgesetzt.



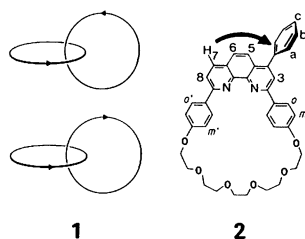
**1**

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 <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum in Gegenwart von Pirkles Reagens belegt.

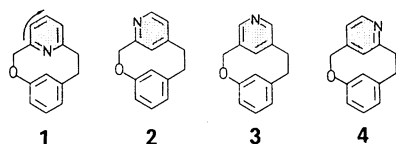


D. K. Mitchell, J.-P. Sauvage\*

*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

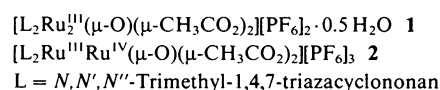
Modifizierte Cyclodextrine – neue, hochenantioselektive Trennphasen für die Gaschromatographie

**Trotz Erhöhung der Ru-Ru-Bindungsordnung von 1.0 auf 1.5** wird beim Übergang vom Ru<sub>2</sub><sup>III</sup>-Komplex **1** zum Ru<sup>III</sup>Ru<sup>IV</sup>-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<sup>III</sup>-Zentren (d<sup>5</sup>, 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

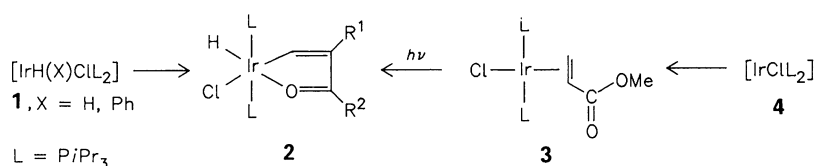


**Der Nachweis eines Olefin-Metall-Komplexes als Primärprodukt** der Reaktion eines Olefins mit einem koordinativ ungesättigten Komplexfragment ist ebenso überraschend wie der Befund, daß das Produkt einer C–H-Addition stabiler ist als der entsprechende Olefinkomplex. Ausgehend von den fünf-fach koordinierten Hydrido-iridium(III)-Verbindungen **1** entstehen mit Olefinen des Typs H<sub>2</sub>C=CR<sup>1</sup>–COR<sup>2</sup> (R<sup>1</sup> = H, Me; R<sup>2</sup> = Me, OMe) bei 80°C in praktisch quantitativer Ausbeute die Hydrido(vinyl)-Komplexe **2**. Ein anderer Weg zu **2**, R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = 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

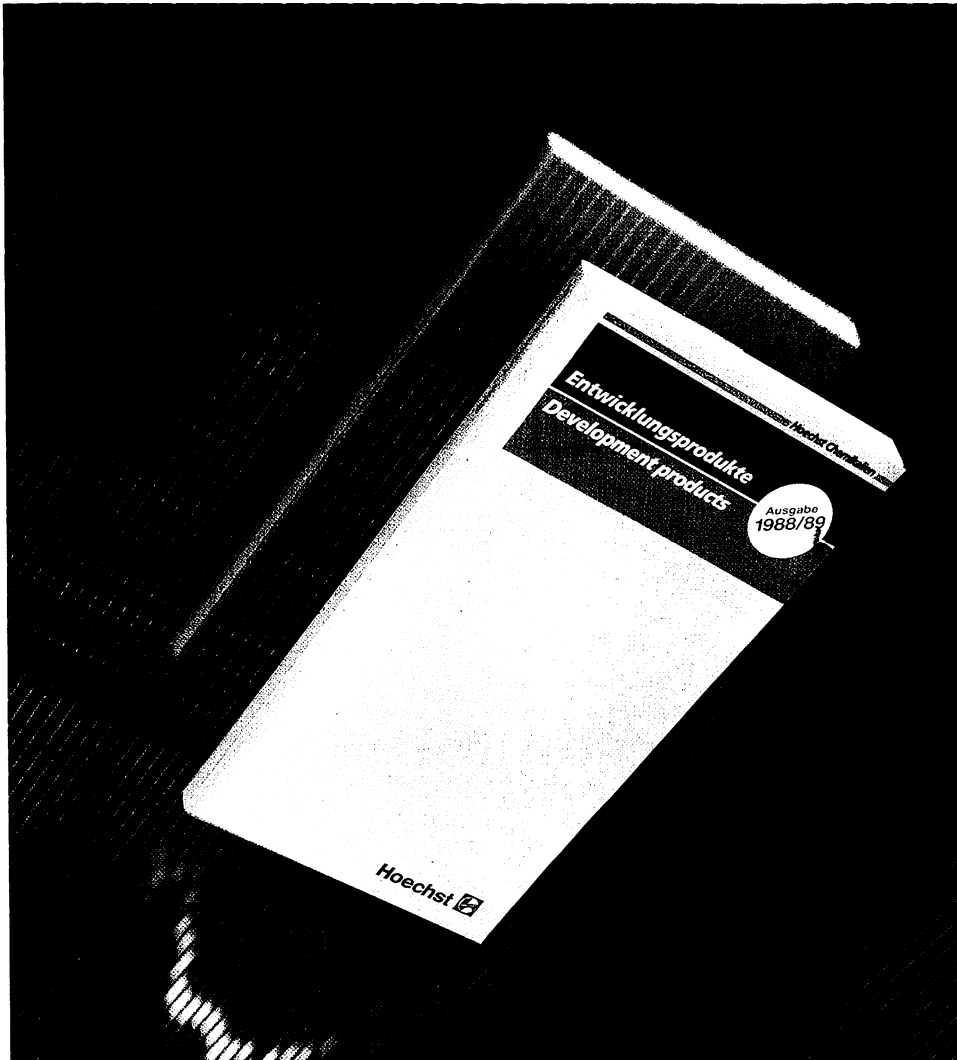
*Angew. Chem.* 100 (1988) **993**... 994

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 800320  
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 800320 · 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

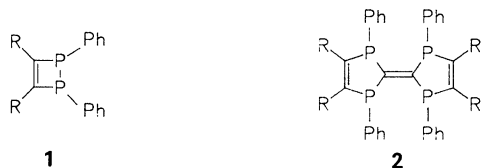
Enzyme und Krümmung

**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

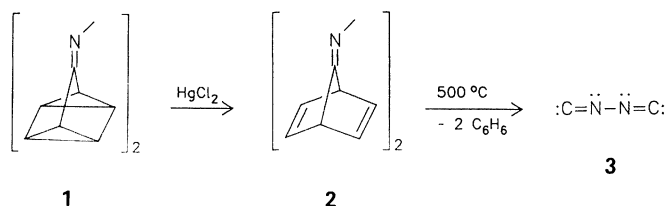


**Diisocyan **3**, das instabilste C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-Isomer**, wurde bei der Blitzvakuumthermolyse von **2** erhalten. CNNC **3** ist laut Berechnungen etwa 65 kcal mol<sup>-1</sup> weniger stabil als Dicyan (NCCN) und polymerisiert in Lösung oberhalb -30°C. Das Azin **2** wurde aus Quadricyclanonazin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

T. van der Does, F. Bickelhaupt\*

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

Diisocyan



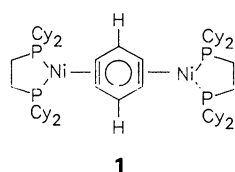
**Die Reduktion von koordiniertem N<sub>2</sub> zu Ammoniak** bei Atmosphärendruck und Raumtemperatur ist häufig untersucht worden. In allen Fällen verlief die Reduktion stöchiometrisch, erforderte hohe Anteile an Reduktionsmitteln oder mußte elektrochemisch bewerkstelligt werden. Nun wird über die photochemische Reduktion von N<sub>2</sub> zu NH<sub>3</sub> bei 1 atm N<sub>2</sub> und 30°C in wäßriger Lösung berichtet, und zwar in Gegenwart von Partikeln des Halbleiter-Systems CdS/Pt/RuO<sub>2</sub> (Anregung durch sichtbares Licht) und unter Katalyse durch den anionischen Distickstoff-Ruthenium(II)-Komplex [Ru(Hedta)N<sub>2</sub>]<sup>⊖</sup> (Hedta = Trianion der Ethylendiamintetraessigsäure).

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

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

Photochemische Reduktion von N<sub>2</sub> zu NH<sub>3</sub> in wäßriger Lösung in Gegenwart von CdS/Pt/RuO<sub>2</sub>-Partikeln sowie des Anions [Ru(Hedta)N<sub>2</sub>]<sup>⊖</sup> als Katalysator

**Überraschend gut zugänglich ist der goldgelbe Ni<sup>0</sup>-Komplex **1**** des unsubstituierten 1,2,4,5-Tetradehydrobenzols C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>. In nur vier Stufen kann **1** aus [NiCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] und 1,2-Dichlor-4-fluorbenzol synthetisiert werden. Die C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>-Einheit ist planar, und im C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>-Ring sind die Winkel teilweise deformiert (Cy = Cyclohexyl).

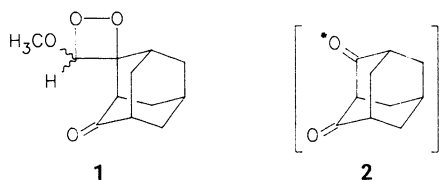


M. A. Bennett\*, J. S. Drage,  
K. D. Griffiths, N. K. Roberts,  
G. B. Robertson,  
W. A. Wickramasinghe

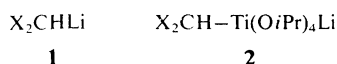
*Angew. Chem.* 100 (1988) **1002** ... 1004

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.



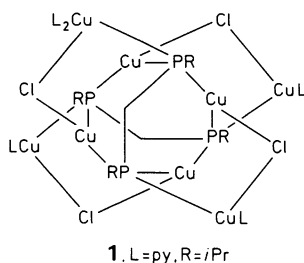
**Eine Erhöhung der Zersetzungstemperatur um bis zu 90 K** wird für die oft nur bei weniger als  $-100^{\circ}\text{C}$  stabilen Köbrich-Reagentien vom Typ **1** ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) erreicht, wenn sie in at-Komplexe wie **2** überführt werden. Die Komplexe **2** zeichnen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



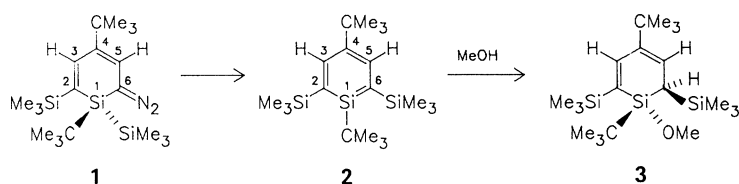
**Selektiv blockiert werden Aldehydfunktionen in Gegenwart von Ketofunktionen** durch leicht zugängliche Halogen(phosphan)übergangsmetallkomplexe wie **1**. Das Verhältnis der Methylierungsprodukte von Heptanal und 2-Hexanon konnte so von ca. 25 : 1 auf 1 : 9 umgekehrt werden. Ursache der Blockierung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



**Ein achtgliedriger  $\text{Cu}_4\text{P}_4$ -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  $\text{CuCl}$  im Verhältnis 1:4 sowie Pyridin im Überschuß herstellen.



**Sperrige Substituenten sorgen nicht immer für eine kinetische Stabilisierung.** Anders ist es nicht zu erklären, daß die Titelverbindung **2** nur unterhalb  $-100^{\circ}\text{C}$  stabil ist. **2** kann durch photochemische  $\text{N}_2$ -Abspaltung aus **1** in einer Trapp-Mischung bei  $-110^{\circ}\text{C}$  erzeugt und spektroskopisch charakterisiert werden. Mit Methanol reagiert **2** zum Addukt **3**.



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 ( $\alpha$ -Triphenylphosphoniumalkoxy)titan- oder -niobkomplexen

F. Gol, P. C. Knüppel,

O. Stelzer\*, W. S. Sheldrick

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

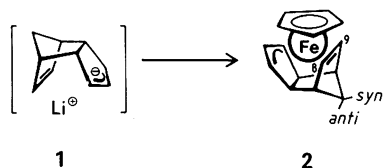
$[\text{Cu}_8(i\text{PrPCH}_2\text{P}i\text{Pr})_2\text{Cl}_4(\text{py})_5]$ , ein neuartiger  $\text{Cu}^I$ -Cluster mit fünffach koordiniertem Phosphor in  $\mu_3$ -PRR'-Brücken (R = *i*Pr, R' =  $\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}$ )

G. Märkl\*, W. Schlosser

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

1,4-Di-*tert*-butyl-2,6-bis(trimethylsilyl)silabenzol, das erste in Lösung bis  $-100^{\circ}\text{C}$  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  $\pi$ -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:  $\eta^5$ -Cyclopentadienyl( $\eta^5$ -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,  $\text{O}_2$ -freien  $\text{NH}_3$ -Strom.

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

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

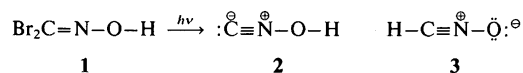
Synthese von TiNF und Strukturbestimmung durch Pulverdiffraktometrie mit Synchrotronstrahlung

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 $\alpha$ -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.

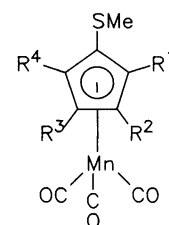
**U.S. Postmaster:** Send address changes to VCH Publishers, Inc., 303 N.W. 12th Avenue, Deerfield Beach FL 33442-1788.

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

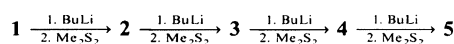
Von *Karlheinz Sünkel\** und *Doris Motz*

Komplexe mit funktionell substituierten Cyclopentadienyl-Liganden sind eine interessante Verbindungsklasse<sup>[2]</sup>. 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<sup>[3,4]</sup>. 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<sup>[5]</sup>, Br<sup>[6]</sup>, CO<sub>2</sub>Me<sup>[7]</sup>). 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  $\pi$ -Komplexe einzubauen. Angesichts des gestiegenen Interesses an mono- und dichalco-gen-substituierten Ferrocenen<sup>[10]</sup> haben wir eine stufenweise Synthese des Komplexes **5**, ausgehend von dem aus  $[(C_5Cl_4Br)Mn(CO)_3]$  erhältlichen Komplex **1**<sup>[1]</sup>, 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 <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>
<b>1</b>	Cl	Cl	Cl	Cl
<b>2</b>	Cl	SMe	Cl	Cl
<b>3</b>	Cl	SMe	SMe	Cl
<b>4</b>	SMe	SMe	SMe	Cl
<b>5</b>	SMe	SMe	SMe	SMe

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

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

[\*\*] Komplexchemie perhalogener 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<sup>[12]</sup> (Abb. 1). Während sich im freien Liganden (in Form seines AsPh<sub>4</sub>-Salzes<sup>[9]</sup>) 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<sub>Ring</sub>-S-C<sub>Methyl</sub> auf (104.2(4) bzw. 104.4(4)°). Die mittleren Abstände Mn-C<sub>Ring</sub> und C-C betragen 214.7(9) ± 1.8 pm bzw. 142.7(12) pm (im freien Liganden 142 ± 2 pm<sup>[9]</sup>), wobei lediglich der verkürzte Abstand C11-C12 (140.4(12) pm) auffällt.

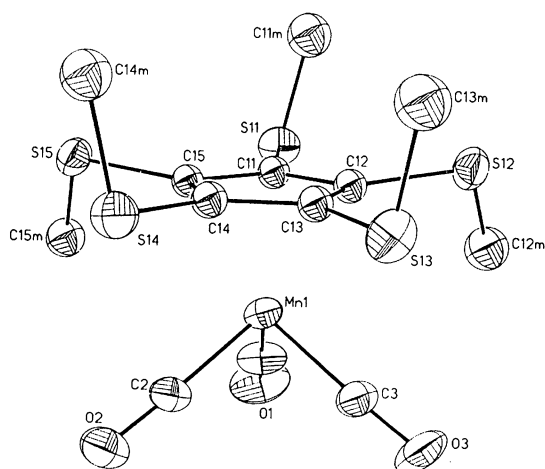


Abb. 1. Struktur von **5** im Kristall. 20% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, ohne H-Atome. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Winkel [°]: Mn1-C11 216.5(9), Mn1-C12 215.3(8), Mn1-C13 213.5(9), Mn1-C14 213.1(9), Mn1-C15 215.0(8), C11-C12 140.4(12), C11-C15 143.4(12), C12-C13 143.7(12), C13-C14 142.6(12), 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<sup>[11b]</sup>, 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 <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zu tiefem Feld und die ν(CO)-Frequenzen zu niedrigen Wellenzahlen. Interessant erscheint auch, daß in den 90MHz-<sup>1</sup>H-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)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] eine Verbindung, in welcher die beiden

benachbarten Methylthiogruppen chelatartig eine PdCl<sub>2</sub>-Einheit koordinieren. Im <sup>1</sup>H-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 N<sub>2</sub> durchgeführt. Von **2** bis **5** liegen passende C,H,S-Analysen vor.

**2**: 1.45 g (3.47 mmol) [(C<sub>5</sub>Cl<sub>4</sub>Br)Mn(CO)<sub>5</sub>] werden in 20 mL Et<sub>2</sub>O 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) Me<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, 2.17 mL BuLi-Lösung und 0.3 mL Me<sub>2</sub>S<sub>2</sub> 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<sup>-1</sup>. 90MHz-<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 1.84 (SCH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 111.5, 104.0, 89.8 (C<sub>3</sub>R<sub>5</sub>); 20.3 (SCH<sub>3</sub>).

**3**: Aus 930 mg (2.14 mmol) **2**, 1.34 mL (2.14 mmol) BuLi-Lösung und 0.19 mL (2.14 mmol) Me<sub>2</sub>S<sub>2</sub> in 10 mL Et<sub>2</sub>O 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<sup>-1</sup>. 90MHz-<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 1.92 (SCH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 112.0, 97.8, 91.6 (C<sub>3</sub>R<sub>5</sub>), 20.3 (SCH<sub>3</sub>). 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<sup>-1</sup>. 90MHz-<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 2.06, 2.04 (SCH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 113.2, 105.2, 99.2 (C<sub>3</sub>R<sub>5</sub>), 20.8, 20.1 (SCH<sub>3</sub>).

**5**: Ausbeute 32%, Fp = 93-94°C. IR: ν(CO) (Hexan): 2030, 2026, 1958 cm<sup>-1</sup>. 90MHz-<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 2.15 (SCH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 106.6 (C<sub>3</sub>R<sub>5</sub>), 20.4 (SCH<sub>3</sub>).

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 [(C<sub>5</sub>Cl<sub>2</sub>(SPh)<sub>3</sub>)Mn(CO)<sub>5</sub>] nachweisen.  
 [12] **5**: Kristalldaten: Kristallgröße: 0.45 × 0.36 × 0.10 mm<sup>3</sup> (aus Methylcyclohexan); monoklin P2<sub>1</sub>/c, Z = 4; a = 933.2(5), b = 1525.2(7), c = 1312.9(6) pm; β = 92.017(37)°; V = 1867.5(14) × 10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>; 4 ≤ 2θ ≤ 35° (MoKα, λ = 71.069 pm); ω-Scan, Δω = ± 0.8°, 8 ≤ ω ≤ 29.3° min<sup>-1</sup>; gemessen ± h, k, ± l, 2434 Reflexe gemessen, davon 988 unabhängige beobachtete (I ≥ 2σ(I)) Reflexe; empirische Absorptionskorrektur (μ = 12.23 cm<sup>-1</sup>). Strukturlösung mit SHELXTL 4.1 über direkte Methoden und anschließende mehrfache Differenzfourieranalysen. Mn, S und CO-s anisotrop verfeinert; Lage der Wasserstoffatome für idealisierte Geometrie berechnet mit U<sub>11</sub> = 1.2 × U<sub>c</sub>; R = 0.0543, R<sub>w</sub> = 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.