

struktur, deren Grundgerüst ein pentagonal-bipyramidaler Metallocarbon-Cluster vom *closo*-Typ ist. Die apicalen Positionen werden von $\text{Mn}(\text{CO})_3$ -Gruppen eingenommen; die vier Kohlenstoffatome und das Boratom des Borol-Rings besetzen die äquatorialen Positionen. Fehlordnung, die bei allen bisher untersuchten Tripeldecker-Komplexen^[2b, 3a, 3c] die Strukturanalyse erschwerte, tritt bei (4) nicht auf.

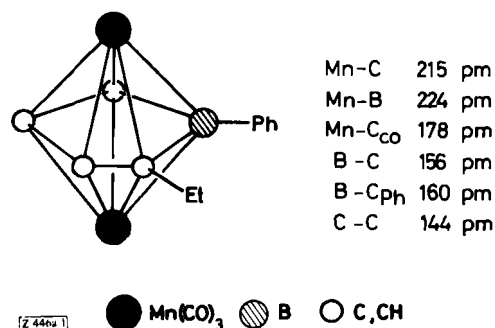


Abb. 1. Molekülstruktur des zweikernigen Borol-Komplexes (4).

Die Bindungsverhältnisse in (4) sind die von Metalloborolanen^[7]. Insbesondere ist (4) in einem weiten Sinn isoelektronisch mit (2) und (3).

Arbeitsvorschrift:

Man erhitzt 1.0 g (5.95 mmol) (5)^[5] mit 2.32 g (5.95 mmol) $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ in 20 ml Mesitylen ca. 70 h unter Rückfluß. Chromatographische Aufarbeitung (SiO_2 -Gel mit Pentan als Laufmittel) liefert hauptsächlich zwei Zonen: ca. 0.45 g (20 %) $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ und 1.25 g (57 % Ausb., bezogen auf umgesetztes $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$) (4), Fp=119–120°C, keine Zersetzung bis 200°C. Der neue Komplex kristallisiert aus Pentan in braunroten Nadeln, ist sehr gut löslich in CH_2Cl_2 , Benzol und Aceton, gut löslich in Et_2O , mäßig löslich in Pentan, in Lösung etwas luftempfindlich.

Eingegangen am 27. Februar,
in veränderter Form am 10. März 1976 [Z 446a]

CAS-Registry-Nummern:

(4): 59318-07-9 / (5): 59269-92-0 / $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$: 10170-69-1 /
¹¹B: 14798-13-1.

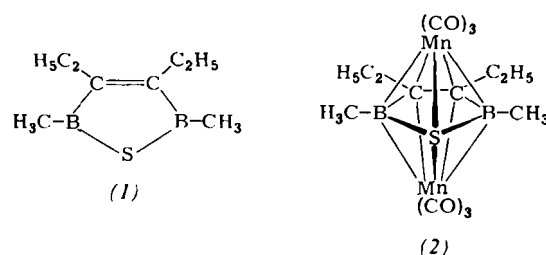
- [1] Tripeldecker-Komplexe, 1. Mitteilung. Vorgetragen: Marburg, 19. 1. 1976; Regensburg, 9. 2. 1976. – Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.
- [2] a) A. Salzer u. H. Werner, *Angew. Chem.* 84, 949 (1972); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 11, 930 (1972); H. Werner u. A. Salzer, *Synth. Inorg. Met.-Org. Chem.* 2, 239 (1972); b) E. Dubler, M. Textor, H.-R. Oswald u. A. Salzer, *Angew. Chem.* 86, 125 (1974); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13, 135 (1974).
- [3] a) D. C. Beer, V. R. Miller, L. G. Sneddon, R. N. Grimes, M. Mathew u. G. J. Palenik, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 3046 (1973); b) R. N. Grimes, D. C. Beer, L. G. Sneddon, V. R. Miller u. R. Weiss, *Inorg. Chem.* 13, 1138 (1974); c) W. T. Robinson u. R. N. Grimes, *ibid.* 14, 3056 (1975).
- [4] Die engere Bezeichnung „Tripeldecker-Sandwich-Komplexe“ bleibt Verbindungen mit Ringliganden als äußeren Liganden vorbehalten. – Ein jüngst dargestellter Komplex $\text{L}[\text{Mn}(\text{CO})_3]_2$ mit $\text{L} = 3,4$ -Diethyl-2,5-dimethyl-1,2,5-thiadiborolen sollte nach spektroskopischen Befunden ebenfalls ein Tripeldecker-Komplex sein: W. Siebert, persönliche Mitteilung, 24. 2. 1976; W. Siebert u. K. Kinberger, *Angew. Chem.* 88, 451 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15, Nr. 7 (1976).
- [5] D. Sheehan, Ph. D., Yale University 1964; Diss. Abstr. 25, 4417 (1965); vgl. auch A. J. Leusink, W. Drenth, J. G. Noltes u. G. J. M. van der Kerk, *Tetrahedron Lett.* 1967, 1263.
- [6] Einziges bekanntes Borol-Derivat ist Pentaphenylborol: J. J. Eisch, N. K. Hota u. S. Kozima, *J. Am. Chem. Soc.* 91, 4575 (1969).
- [7] K. Wade, *Chem. Brit.* 11, 177 (1975); zit. Lit. – Der zentrale Borol-Ring kann in einer anderen Betrachtungsweise als zweifach negatives anionisches 6π-Elektronensystem aufgefaßt werden; beide Mn-Atome befolgen dabei die Edelgasregel.

Thiadiborolen-bis(tricarbonylmangan) – ein Cluster mit Tripeldecker-Struktur^[1]

Von Walter Siebert und Klemens Kinberger^[*]

Das 1,2,5-Thiadiborolen (1) reagiert mit Metallocarbonylen zu den *nido*-Verbindungen $[(1) \cdot \text{Cr}(\text{CO})_4]^{[2a]}$, $[(1) \cdot \text{Fe}(\text{CO})_3]^{[2b]}$ und $[(1) \cdot \text{Ni}(\text{CO})_2]^{[1]}$ mit Bor-Metall-Wechselwirkung. Wir berichten nun über die erste *closo*-Thiadiborolenbis-(metall)-Verbindung mit pentagonal-bipyramidaler Struktur.

Bei der Umsetzung von (1) mit $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ entsteht der orangerote Komplex (2), welcher thermo- und luftstabil ist, sich jedoch in Chloroform langsam zersetzt. Im Massenspektrum (70 eV) von (2) treten neben dem Molekül-Ion



$\text{LMn}_2(\text{CO})_6^+$ [$\text{L} = (1)$] ($I_{\text{rel}} = 6$) die Fragmente $\text{LMn}_2(\text{CO})_4^+$ (21), $\text{LMn}_2(\text{CO})_3^+$ (74), $\text{LMn}_2(\text{CO})^+$ (36), LMn_2^+ (100), LMn^+ (12), Mn_2S^+ (10), Mn_2^+ (14), Mn^+ (62) und CO^+ (17) auf. Für den Strukturvorschlag (2) (C_{2v} -Symmetrie)^[2c] sprechen die drei IR-Absorptionen im Bereich der CO-Valenzschwingung sowie die magnetische Äquivalenz der Methylenprotonen (Tabelle 1). Im ¹¹B-NMR-Spektrum deutet eine Hochfeldverschiebung von $\Delta\delta = 43.5$ ppm auf eine günstigere Abschirmung des Bors durch Erhöhung der Koordinationszahl im Vergleich zu den *nido*-Verbindungen hin.

Tabelle 1. Spektroskopische Daten von (1) und (2).

Signal	(1)	(2)	
¹ H-NMR, δ [ppm] gegen TMS (in CDCl_3)			
B—CH ₃	0.99 (S, 6)	1.42 (S, 6)	1.36 [a]
C—CH ₃	0.87 (T, 6) [b]	1.34 (T, 6) [b]	1.33 [a]
C—CH ₂	2.30 (Q, 4)	2.52 (Q, 4)	2.46 [a]
¹¹ B-NMR, δ [ppm] gegen $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ (in CDCl_3)			
	66.0 (S)	22.5 (S)	
IR, $\nu(\text{CO})$ [cm^{-1}] (in C_2Cl_4)	2021 (st), 1966 (st), 1956 (st)		

[a] In CS_2 .

[b] $J = 7.6 (\pm 0.1)$ Hz.

Unter der Annahme, daß die ungepaarten Elektronen der d^7 - $\text{Mn}(\text{CO})_3$ -Fragmente in den $\text{C}_2\text{B}_2\text{S}$ -Ring unter Ausbildung des mit Thiophen isoelektronischen Dianions $\text{C}_2\text{B}_2\text{S}^{2-}$ übergehen, läßt sich der Diamagnetismus von (2) erklären. Beide $(\text{OC})_3\text{Mn}^+$ -Gruppen werden – wie in dem von Herberich et al.^[3] dargestellten Borol-bis(tricarbonylmangan) – mittels sechs Elektronen an den Ring gebunden. Somit entspricht auch (2) dem Struktur- und Bindungsprinzip eines Tripeldecker-Komplexes^[3, 4]. Nach der $(n+1)$ -Elektronenpaar-Regel^[5] für *closo*-Verbindungen (n = Zahl der Gerüst-atome) sind im 7-atomigen $\text{Mn}_2\text{C}_2\text{B}_2\text{S}$ -Cluster für die Besetzung der bindenden Molekülorbitale 16 Gerüstelektronen erforderlich, die durch die Komponenten C (2×3), B (2×2), S (4) und $\text{Mn}(\text{CO})_3$ (2×1) eingebracht werden.

3,4-Diethyl-2,5-dimethyl-1,2,5-thiadiborolen-bis(tricarbonylmangan) (2)

$\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ (2.67 mmol) und (1) (2.67 mmol) werden in 40 ml Mesitylen 5 h unter Rückfluß erhitzt. Beim Abkühlen

[*] Prof. Dr. W. Siebert und Dipl.-Chem. K. Kinberger
Fachbereich Chemie der Universität
Lahnberge, 3550 Marburg

kristallisiert wenig rotes $[(1) \cdot \text{Mn}(\text{CO})_4]_2$, das abgetrennt wird. Nach Abdestillieren des Mesitylens wird der Rückstand zweimal aus Pentan (-20°C) umkristallisiert: orangefarbene Kristalle, $\text{Fp} = 183\text{--}184^\circ\text{C}$, $\text{Zers.} > 230^\circ\text{C}$, Ausbeute 21 %.

Eingegangen am 27. Februar,
in veränderter Form am 22. März 1976 [Z 446b]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 54677-51-9 / (2): 59318-06-8 / $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$: 10170-69-1 /

^{11}B : 14798-13-1.

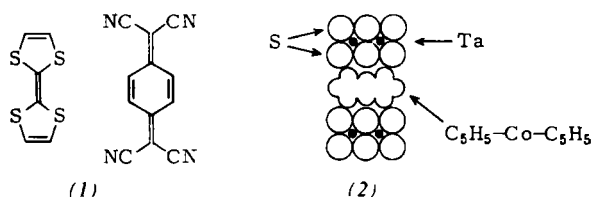
- [1] Diborylethylenverbindungen als Liganden in Metall-Komplexen, 4. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 3. Mitteilung: W. Siebert, R. Full, C. Krüger u. Y.-H. Tsay, Z. Naturforsch. 31b, 203 (1976).
- [2] a) K. Kinberger u. W. Siebert, unveröffentlicht; b) W. Siebert, G. Augustin, R. Full, C. Krüger u. Y.-H. Tsay, Angew. Chem. 87, 286 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 262 (1975); c) inzwischen durch Röntgen-Strukturanalyse bestätigt: C. Krüger u. J. Sekutowsky, unveröffentlicht.
- [3] G. E. Herberich, Vortrag in Marburg, 19. 1. 1976; G. E. Herberich, J. Hengesbach, U. Kölle, G. Huttner u. A. Frank, Angew. Chem. 88, 450 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, Nr. 7 (1976).
- [4] H. Werner, Nachr. Chem. Tech. 22, 3 (1974); W. T. Robinson u. R. N. Grimes, Inorg. Chem. 14, 3056 (1975); zit. Lit.
- [5] K. Wade, Chem. Brit. 11, 177 (1975); zit. Lit.

RUNDSCHAU

Reviews

Referate ausgewählter Fortschrittsberichte und
Übersichtsartikel

Über die elektronischen Eigenschaften einiger Ketten- und Schichtverbindungen berichtet A. D. Yoffe. Festkörper mit Ketten- oder Schichtstruktur können als „ein-“ bzw. „zweidimensionale“ Festkörper angesehen werden, wenn die Abstände zwischen diesen Baugruppen in der Größenordnung der van-der-Waals-Radien liegen. Dies führt zu sehr starker Anisotropie im elektronischen und mechanischen Verhalten sowie in den Schwingungseigenschaften. Beispiele für leitfähige Festkörper mit metallähnlichen Ketten sind der Charge-transfer-Komplex (1), das Polymer (SN)_x und



der Komplex $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4\text{Br}_{0.3} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, der lineare Ketten aus Platinatomen enthält. Bei den Schichtverbindungen finden Übergangsmetallchalkogenide MX_2 mit eingeschobenen Molekülen oder Atomen besonderes Interesse. Als Pseudo-Alkalimetall verhalten sich Metallocene, z. B. in (2). [Electronic Properties of Some Chain and Layer Compounds. Chem. Soc. Rev. 5, 51–78 (1976); 52 Zitate]

[Rd 856 –F]

Mit den biochemischen Aspekten der Toxikologie von Cadmium befassen sich R. L. Singhal, Z. Merali und P. D. Hrdina. Man weiß, daß Cadmium sich in einigen Zielorganen, z. B. Leber und Niere, akkumuliert, in denen auch histologische Veränderungen nachzuweisen sind. Besonders untersucht wurde der Einfluß von Cadmiumgaben auf den Kohlenhydratstoffwechsel der Leber sowie auf Nebennierenrinde, Prostata, Testes, Pankreas und Gehirn von Ratten. In den meisten Fällen dauern die Stoffwechseländerungen bis zu 28 Tagen nach Absetzen der Cadmiumbehandlung an. [Aspects of the Biochemical Toxicology of Cadmium. Fed. Proc. 35, 75–80 (1976); 51 Zitate]

[Rd 860 –R]

Mit Kristallen und langkettigen Molekülen befaßt sich L. Mandelkern. Langkettige Moleküle mit ausreichend regelmäßiger Struktur, z. B. Polyethylen, können dreidimensionale Anordnungen bilden, die den Namen Kristalle verdienen. Die Kristallisation aus verdünnten Lösungen führt zu Lamellen mit 100–200 Å Dicke und einigen µm Länge und Breite. Ihre Grenzflächen sind amorph. Auch kristallisierte Schmelzen sind aus Lamellen zusammengesetzt, deren Dicke von einigen hundert bis mehreren tausend Å variieren kann. Es wird das Modell eines Kristallits vorgeschlagen, bei dem eine lamellenähnliche, geordnete Struktur von einer mäßig geordneten Zwischenschicht bedeckt ist, auf welche eine amorphe Schicht folgt. [Crystals and Long-Chain Molecules. Acc. Chem. Res. 9, 81–86 (1976); 36 Zitate]

[Rd 865 –L]

Dem Stoffwechsel von Xenobiotica in der Lunge ist ein Aufsatz von E. Bingham, R. Niemeier und W. Dalbey gewidmet. Benzo[a]pyren liefert in diesem System – isolierten, mit autologem Blut perfundierten Lungen – die entsprechende 3-Hydroxyverbindung, drei Dihydrodiole und, in einer Ausbeute von 50 % aller gebildeten Metabolite, eine nicht identifizierte polare Verbindung. Durch Vorbehandlung mit 3-Methylcholanthren wird die Metabolisierung beschleunigt und das Produktmuster etwas verschoben. [Metabolism of Environmental Pollutants by the Isolated Perfused Lung. Fed. Proc. 31, 81–84 (1976); 19 Zitate]

[Rd 861 –R]

Über die Rolle der Membranproteine beim Anionentransport in Erythrocyten berichten A. Rothstein, Z. I. Cabantchik und P. Knauf. Anionische Inhibitoren des Anionentransports binden sich, wie man aus Affinitätsmarkierungsversuchen weiß, an ein Membranprotein vom Molekulargewicht 100000, das als Bande 3 bekannt ist. Dieses Protein steht zum Teil aus der Membran heraus, zum Teil tritt es über hydrophobe Aminosäureseitenketten in Wechselwirkung mit den Membranlipiden. Es wird ein Modell vorgeschlagen, bei dem dieses Protein als Kanal für den Weg der Anionen durch die Lipiddoppelschicht dient. Am äußeren Ausgang dieses Kanals soll eine Bindungsstelle für Anionen durch eine lokale Konformationsumwandlung einen Anionenaustausch über eine Diffusionsbarriere hinweg ermöglichen. [Mechanism of Anion Transport in Red Blood Cells: Role of Membrane Proteins. Fed. Proc. 35, 3–10 (1976); 61 Zitate]

[Rd 859 –R]