

(1a): 4070-48-8 / (1b): 2666-93-5 / (1c): 2577-46-0 / (2a): 62125-88-6 /
(2b): 55739-09-8 / (2c): 62125-89-7 / (4a): 10409-27-5 /
(4a)·HCl: 53267-36-0 / *cis*-(4b): 62125-90-0 / *cis*-(4b)·HCl: 62125-91-1 /
trans-(4b): 62125-92-2 / *trans*-(4b)·HCl: 62125-93-3 /
cis-(4c): 62125-94-4 / *cis*-(4c)·HCl: 62125-95-5 / *trans*-(4c): 62125-96-6 /
trans-(4c)·HCl: 62125-97-7.

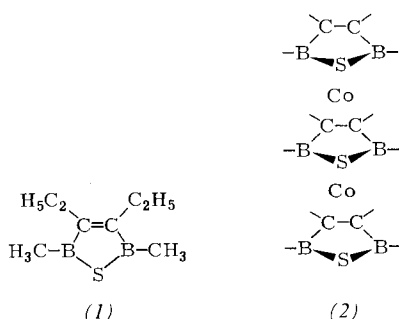
- [1] H. Poisel, Chem. Ber., 110, 948 (1977).
- [2] Vgl. H. Poisel, U. Schmidt, Chem. Ber. 108, 2547 (1975); B. W. Bycroft, Nature 224, 595 (1969); zit. Lit.
- [3] H. Poisel, U. Schmidt, Angew. Chem. 88, 295 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 294 (1976).
- [4] H. Poisel, Chem. Ber. 110, 942 (1977). – Ältere Synthese des Dehydrovalinesters aus dem entsprechenden α -Nitro- α,β -dehydrocarbonsäuremethylester: C. Shin, M. Masaki, M. Ohta, J. Org. Chem. 32, 1860 (1967). Bei der analogen Synthese des Dehydroleucinesters [C. Shin, M. Masaki, M. Ohta, Bull. Chem. Soc. Jpn. 43, 3219 (1970)] erwies sich die Nitro-Vorstufe als schwierig zugänglich, das Produkt wurde nur ungenügend charakterisiert.
- [5] H. Poisel, U. Schmidt, Chem. Ber. 108, 2547 (1975). – α -Imino-isovaleriansäureester aus α -Oxo-isovaleriansäurester und Phosphonamid: C. Shin, M. Masaki, M. Ohta, Bull. Chem. Soc. Jpn. 44, 1657 (1971).
- [6] Ein Überschuß von *tert*-Butylhypochlorit ist unbedingt zu vermeiden, da die N-Chlorverbindung (2) sehr leicht zur N,N-Dichlorverbindung weiterreagiert, deren Anwesenheit den Reaktionsverlauf erheblich stört.

- [2] Beispielsweise Aspartat-Aminotransferase, Cystathionin- γ -Synthetase und Tryptophanase.
 [3] Y. Karube, Y. Matsushima, J. Am. Chem. Soc. 98, 3725 (1976), zit. Lit.; vgl. A. E. Braunstein et al., Eur. J. Biochem. 53, 429 (1975).
 [4] K. Körte, U. Schmidt, Monatsh. Chem. 102, 207 (1971).
 [5] H. Poisel, U. Schmidt, Angew. Chem. 88, 295 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 294 (1976).
 [6] H. Poisel, U. Schmidt, Chem. Ber. 108, 2547 (1975).

μ -Thiadiborolen-bis(η -thiadiborolencobalt) – ein „homogener“ Tripeldecker-Sandwichkomplex mit drei heterocyclischen Liganden^[1]

Von Walter Siebert und Wilfried Rothermel^[*]

Die bisher bekannten Tripeldecker-Sandwichverbindungen bauen sich aus zwei durch den homocyclischen C_5H_5 -^[2] oder durch heterocyclische C_2B_3 -^[3], C_2B_2S -^[1] sowie C_4B -Liganden^[4] verbrückten Cyclopentadienylmetall-Fragmenten auf. Wir berichten hier über die Verbindung $(1) \cdot [Co(1)]_2$ (2), in der erstmals drei Thiadiborolenringe (1) als μ - und als η -Liganden vorliegen. (2) entsteht aus (1) und $Co_2(CO)_8$ über den isolierbaren Zweikern-Komplex $(1)_2 \cdot Co_2(CO)_4$ ^[5].



Die Struktur eines Tripeldeckersandwichs folgt aus den analytischen und spektroskopischen Daten des luftbeständigen (2). Neben dem Molekül-Ion $L_3Co_2^+$ [$L = (1)$] ($I_{rel} = 100$, bezogen auf $^{11}B_5^{10}B$) treten im Massenspektrum (70 eV) unter anderem die Fragmente $L_2Co_2^+$ (73), L_2Co^+ (12), LCo^+ (7), L^+ (7), $\{L-CH_3\}^+$ (11), $(C_2H_5)_2C_2BCH_3^+$ (60) und $(C_2H_5)_2C_2B^+$ (25) auf. – Im 1H -NMR-Spektrum [$\delta = 2.80$ (Q, 4; $J = 7.6$ Hz), 2.1 (M, 8), 1.50 (T, 6), 0.96 (T, 12), 0.78

[*] Prof. Dr. W. Siebert, Dipl.-Chem. W. Rothermel
 Fachbereich Chemie der Universität
 Lahnberge, D-3550 Marburg 1

(S, 6) und 0.73 (S, 12) ppm (in CS_2 rel. TMS ext.)] beweist das Quartett die magnetische Äquivalenz der Brückenligand-Methylenprotonen und somit auch die Tripeldecker-Anordnung. Für die CH_2 -Gruppen der beiden terminalen Liganden findet man wie bei Thiadiborolen-Einkernkomplexen^[6] ein Multipl. (ABX₃-System). – Zwei ^{11}B -NMR-Signale [$\delta = 14$ (S, 2) und 30 (br. S, 4) ppm (in CS_2 rel. $BF_3 \cdot OEt_2$ ext.)] sind ebenfalls in Einklang mit (2): die B-Atome des zentralen Rings erfahren wie die in $(1) \cdot [Mn(CO)_3]_2$ (22.5 ppm)^[7] und in $(1) \cdot [Fe(C_5H_5)]_2$ (12.0 ppm)^[1] eine starke elektronische Abschirmung.

In (2) kann die Elektronenbilanz durch den Aufbau des 30-Valenzelektronen-Tripeldeckers^[8] aus drei Thiadiborolen-Dianionen und zwei $Co-d^6$ -Kationen beschrieben werden. Einer Betrachtung von (2) als siebenatomigen Cluster ($Co_2C_2B_2S$) entspricht, daß nach der Regel für *closo*-Verbindungen^[9] die bindenden Molekülorbitale durch 16 Gerüstelektronen [2×1 (Co), 2×3 (C), 2×2 (B), 4 (S)] besetzt werden.

μ -(3,4-Diethyl-2,5-dimethyl-1,2,5-thiadiborolen)-bis(η -3,4-diethyl-2,5-dimethyl-1,2,5-thiadiborolen-cobalt) (2)

$Co_2(CO)_8$ (1.30 mmol) und (1) (2.77 mmol) reagieren in 20 ml Toluol unter N_2 zu einer tiefblauen Lösung. Nach Zugabe von weiteren 2.7 mmol (1) wird 1.5 h unter Rückfluß erhitzt und die nun tiefrote Lösung filtriert. Aus dem eingeeengten, mit Petrolether versetzten Filtrat scheiden sich bei $-10^\circ C$ schwarzglänzende Kristalle ab; Fp = 172 bis $175^\circ C$ (Zers.), Ausbeute 0.57 g (71 %).

Eingegangen am 25. Februar 1977 [Z 684]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 54677-51-9 / (2): 62166-62-5 / $Co_2(CO)_8$: 10210-68-1

- [1] 3. Mitteilung über Tripeldecker-Verbindungen. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 2. Mitteilung: W. Siebert, T. Renk, K. Kinberger, M. Bochmann, C. Krüger, Angew. Chem. 88, 850 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 779 (1976).
 [2] H. Werner, A. Salzer, Synth. Inorg. Met.-Org. Chem. 2, 239 (1972).
 [3] D. C. Beer, V. R. Miller, L. G. Sneddon, R. N. Grimes, M. Mathew, G. J. Palenik, J. Am. Chem. Soc. 95, 3046 (1973).
 [4] G. E. Herberich, vorgetragen beim III. Int. Meet. Boron Chem., Ettal, Juli 1976.
 [5] W. Rothermel, Diplomarbeit, Universität Marburg 1976; W. Siebert, teilweise vorgetragen beim III. Int. Meet. Boron Chem., Ettal, Juli 1976.
 [6] W. Siebert, R. Full, J. Edwin, K. Kinberger, C. Krüger, J. Organomet. Chem., im Druck.
 [7] W. Siebert, K. Kinberger, Angew. Chem. 88, 451 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 434 (1976).
 [8] J. W. Lauher, M. Elian, R. H. Summerville, R. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc. 98, 3219 (1976).
 [9] K. Wade, Chem. Brit. 11, 177 (1975); zit. Lit.

RUNDSCHAU

Reviews

Referate ausgewählter Fortschrittsberichte und Übersichtsartikel

Mit Anwendungen der Mößbauer-Spektroskopie zum Studium der heterogenen Katalyse befassen sich J. A. Dumesic und H. Topsøe. Diese Technik erfüllt weitgehend den Wunsch, reale Katalysatoren (d. h. nicht nur Einkristalle oder Filme)

in situ untersuchen zu können (d. h. nicht im Ultrahochvakuum). Die Mößbauer-Spektroskopie ist nicht auf katalytische Systeme beschränkt, die Eisen oder Zinn enthalten, sondern kann auf Systeme mit „Mößbauer-Atomen“ oder „Mößbauer-Isotopen“ wie Antimon, Europium, Nickel, Ruthenium, Gold und Wolfram übertragen werden. Die Technik kann überdies so variiert werden, daß sich auch Informationen über Systeme erhalten lassen, die überhaupt kein „Mößbauer-Atom“ enthalten. [Mössbauer Spectroscopy Applications to Heterogeneous Catalysis. Adv. Catal. 26, 121–246 (1977); 255 Zitate]

[Rd 941 –F]