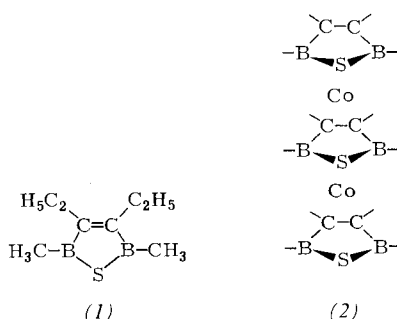


- [2] Beispielsweise Aspartat-Aminotransferase, Cystathionin-γ-Synthetase und Tryptophanase.  
 [3] Y. Karube, Y. Matsushima, J. Am. Chem. Soc. 98, 3725 (1976), zit. Lit.; vgl. A. E. Braunstein et al., Eur. J. Biochem. 53, 429 (1975).  
 [4] K. Körte, U. Schmidt, Monatsh. Chem. 102, 207 (1971).  
 [5] 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<sup>[1]</sup>

Von Walter Siebert und Wilfried Rothermel<sup>[\*]</sup>

Die bisher bekannten Tripeldecker-Sandwichverbindungen bauen sich aus zwei durch den homocyclischen C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-<sup>[2]</sup> oder durch heterocyclische C<sub>2</sub>B<sub>3</sub>-<sup>[3]</sup>, C<sub>2</sub>B<sub>2</sub>S-<sup>[1]</sup> sowie C<sub>4</sub>B-Liganden<sup>[4]</sup> verbrückten Cyclopentadienylmetall-Fragmenten auf. Wir berichten hier über die Verbindung (1)·[Co(1)]<sub>2</sub> (2), in der erstmals drei Thiadiborolenringe (1) als μ- und als η-Liganden vorliegen. (2) entsteht aus (1) und Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub> über den isolierbaren Zweikern-Komplex (1)<sub>2</sub>·Co<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub><sup>[5]</sup>.



Die Struktur eines Tripeldeckersandwichs folgt aus den analytischen und spektroskopischen Daten des luftbeständigen (2). Neben dem Molekül-Ion L<sub>3</sub>Co<sup>+</sup> [L = (1)] (I<sub>rel</sub> = 100, bezogen auf <sup>11</sup>B<sub>5</sub><sup>10</sup>B) treten im Massenspektrum (70 eV) unter anderem die Fragmente L<sub>2</sub>Co<sub>2</sub><sup>+</sup> (73), L<sub>2</sub>Co<sup>+</sup> (12), LCo<sup>+</sup> (7), L<sup>+</sup> (7), {L-CH<sub>3</sub>}<sup>+</sup> (11), (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>BCH<sub>3</sub><sup>+</sup> (60) und (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>B<sup>+</sup> (25) auf. – Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum [δ = 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<sub>2</sub> rel. TMS ext.)) beweist das Quartett die magnetische Äquivalenz der Brückenligand-Methylenprotonen und somit auch die Tripeldecker-Anordnung. Für die CH<sub>2</sub>-Gruppen der beiden terminalen Liganden findet man wie bei Thiadiborolen-Einkernkomplexen<sup>[6]</sup> ein Multiplett (ABX<sub>3</sub>-System). – Zwei <sup>11</sup>B-NMR-Signale [δ = 14 (S, 2) und 30 (br. S, 4) ppm (in CS<sub>2</sub> rel. BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> ext.)] sind ebenfalls in Einklang mit (2): die B-Atome des zentralen Rings erfahren wie die in (1)·[Mn(CO)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> (22.5 ppm)<sup>[7]</sup> und in (1)·[Fe(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)]<sub>2</sub> (12.0 ppm)<sup>[1]</sup> eine starke elektronische Abschirmung.

In (2) kann die Elektronenbilanz durch den Aufbau des 30-Valenzelektronen-Tripeldeckers<sup>[8]</sup> aus drei Thiadiborolen-Dianionen und zwei Co-d<sup>6</sup>-Kationen beschrieben werden. Einer Betrachtung von (2) als siebenatomigen Cluster (Co<sub>2</sub>C<sub>2</sub>B<sub>2</sub>S) entspricht, daß nach der Regel für *closo*-Verbindungen<sup>[9]</sup> 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<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub> (1.30 mmol) und (1) (2.77 mmol) reagieren in 20 ml Toluol unter N<sub>2</sub> 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°C schwarzglänzende Kristalle ab; Fp = 172 bis 175°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<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>: 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

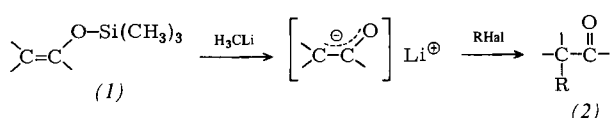
Mit Anwendungen der Mößbauer-Spektroskopie zum Studium der heterogenen Katalyse befassen sich J. A. Dumesic und H. Topsøe. Diese Technik erfüllt weitgehend den Wunsch, reale Katalysatoren (d. h. nicht nur Einkristalle oder Filme)

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]

Mit löslichen organischen Verbindungen in Trinkwasser beschäftigt sich eine Übersicht von J. S. Fritz. Diese Verbindungen liegen in sehr geringen Konzentrationen vor: Huminsäuren etc. 1–5 mg/l, gaschromatographierbare organische Verbindungen 0,5–3 µg/l, Chloroform und Chlorbrommethane 1–300 µg/l. Für die Anreicherung der organischen Verunreinigungen haben sich u. a. die Sorption an Harze, die Lösungsmittel-extraktion und das „Ausschütteln“ mit Gasen bewährt. Inzwischen sind etwa 400 organische Verbindungen im Trinkwasser nachgewiesen worden. [Concentration of Solutes from Aqueous Solution. Acc. Chem. Res. 10, 67–72 (1977); 23 Zitate] [Rd 944 –L]

Über die Chemie der O-Silylenolether (1) und deren vielseitige Verwendbarkeit als sehr reaktionsfähige Zwischenstufen berichtet zusammenfassend J. K. Rasmussen. Die Verbindungen (1) lassen sich u. a. aus Enolat-Ionen und Chlorsilanen sowie durch Hydrosilylierung α,β-ungesättigter Carbonylverbindungen gewinnen. Beispiele für die Anwendung von (1) sind



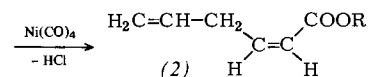
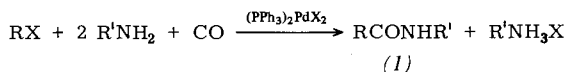
die regiospezifische Synthese sterisch gehinderter Ketone (2), die Synthese von 1,3- und 1,4-Diketonen, α-Halogencarbonylverbindungen, α-Oximinoaldehyden und trans-1,2-Diolen. [O-Silylated Enolates – Versatile Intermediates for Organic Synthesis. Synthesis 1977, 91–110; 125 Zitate]

[Rd 939 –M]

Übersichten über 1975 erschienene Arbeiten sind in einem Band des Journal of Organometallic Chemistry zusammengestellt. M. I. Bruce berichtet über die Struktur von Organübergangsmetall-Komplexen (S. 1–149, 333 Zitate), L. S. Hegedus befaßt sich mit Übergangsmetall-Derivaten in der organischen Synthese (S. 151–226, 337 Zitate), G. Marr und B. W. Rockett besprechen organische Reaktionen von π-Komplexen (S. 227–359, 338 Zitate); Arbeiten über Titan, Zirkonium und Hafnium, über Mangan, Technetium und Rhenium sowie über Nickel, Palladium und Platin werden von P. C. Wailes (S. 361–382, 84 Zitate), P. M. Treichel (S. 383–429, 198 Zitate) bzw. D. M. Roundhill (S. 431–499, 298 Zitate) zusammengefaßt. [J. Organomet. Chem. 126 (1977)]

[Rd 940 –F]

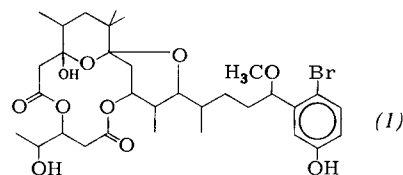
Übergangsmetall-katalysierte Reaktionen organischer Halogenide mit Kohlenmonoxid, Olefinen und Acetylenen bespricht R. F. Heck zusammenfassend. Bei den Carbonylierungen wird das Halogenatom spezifisch durch CO ersetzt. So lassen sich z. B. in Gegenwart von Aminen aus den Halogeniden Amide (1) synthetisieren. Einige dieser metall-katalysierten Carbony-



lierungen sind brauchbare Alternativen zu konventionellen organisch-chemischen Synthesen. Auch metall-katalysierte Reaktionen von organischen Halogeniden mit Olefinen und Acetylenen ermöglichen einfache Synthesen, z. B. von Estern (2), Amiden und Aldehyden. [Transition Metal-Catalyzed Reactions of Organic Halides with CO, Olefins, and Acetylenes. Adv. Catal. 26, 323–349 (1977); 44 Zitate]

[Rd 942 –F]

Toxine aus marinen Organismen sind das Thema einer Übersicht von P. J. Scheuer. Tetrodotoxin, Saxitoxin und Ciguatoxin sind untersucht worden, weil sie in eßbaren Meeresorganismen vorkommen können. Die Struktur von Ciguatoxin ist



noch nicht bekannt; man weiß bisher nur, daß es sich um ein hydroxyliertes Lipid handelt. Aplysiatoxin aus dem Eingeweidesack eines Mollusken erwies sich als Bromverbindung (1). Eine rätselhafte Verbindung ist das außerordentlich giftige Palytoxin aus einem Coelenteraten. Sein Molekulargewicht beträgt ca. 3000, das Molekül enthält offenbar keine Wiederholungseinheit, keine Aminosäuren und keine der üblichen Zucker. Von Enzymen wird es nur wenig angegriffen. [Marine Toxins. Acc. Chem. Res. 10, 33–39 (1977); 92 Zitate]

[Rd 943 –L]

## NEUE BÜCHER

**Trivialnamenkartei.** 5. Ergänzungslieferung. Herausgegeben von der Gesellschaft Deutscher Chemiker, Abteilung Chemie-Information und -Dokumentation Berlin. Verlag Chemie, GmbH, Weinheim 1976. 1. Aufl., 1024 Karten, DM 208.—.

Trivialnamen – wie jeder Chemiker weiß – sind nützlich und ärgerlich zugleich: nützlich, denn sie sind knappe Bezeichnungen von Verbindungen, deren systematische Namen weit weniger handlich ausfallen würden, ärgerlich, denn sie geben gewöhnlich überhaupt keinen Hinweis auf die benannte Struktur. Man ist also auf sein Gedächtnis angewiesen, will man

Name und Formelbild korrelieren, oder auf ein gutes Nachschlagewerk. Letzteres gibt es seit einigen Jahren[\*] in Form der Trivialnamenkartei, die zusammen mit den hier angezeigten Karten der nunmehr bereits fünften Ergänzungslieferung über 13 000 Einträge enthält. Auch die fünfte Ergänzungslieferung besteht aus Karten mit neuen Namen und aus Ersatzkarten, mit denen in der Kartei bereits enthaltene Auskünfte berichtigt oder auf den neuesten Stand gebracht werden. Jede

[\*] Vgl. Angew. Chem. 78, 344 (1966).