

Tabelle 1. Die $\text{HCo}_3(\text{CO})_9$ -katalysierte Isomerisierung von reinen *n*-Hexenen bei 0 °C (Katalysator : Substrat = 1 : 5 · 10⁻³).

Substrat	<i>t</i> [min]	Zusammensetzung des Produktgemischs [a]			
		1-Hexen	(<i>Z</i>)-2-Hexen	(<i>E</i>)-2-Hexen	3-Hexen [b]
1-Hexen	ca. 0.5	3	30	59	8
(<i>Z</i>)-2-Hexen	3	<0.5	22	60	18
	18	<0.5	15	64	20
(<i>E</i>)-2-Hexen	3	<0.1	12	82	6
	10	<0.5	15	71	14
	40	<0.5	15	71	14
(<i>E</i>)-3-Hexen	3	<0.1	11	25	64
	10	<0.5	14	54	31
	40	<0.5	15	64	21

[a] Gaschromatographisch bestimmt. [b] Es entsteht immer ein Gemisch von (*Z*)- und (*E*)-3-Hexen, der Anteil von (*Z*)-3-Hexen ist jedoch nie höher als 3%.

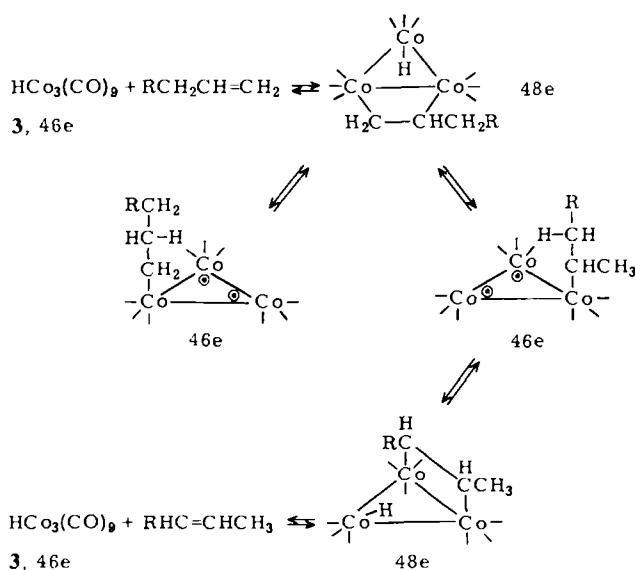
sich 1-Hexen selektiv in die isomeren 2-Hexene umwandeln.

Unter den gleichen Bedingungen ist weder 1 noch 2 katalytisch aktiv; Olefine isomerisieren bei 0 °C nur, wenn 1 in höherer Konzentration in Gegenwart von 2 in einer Inertgasatmosphäre vorliegt. Da sich unter diesen Bedingungen das in Gl. (a) beschriebene Gleichgewicht einstellt, ist wahrscheinlich, daß der Cluster 3 der eigentliche Kata-

lysatoren bei der Isomerisierung von Olefinen in Lösung, die 1 und 2 enthalten, ist^[1].

Eingegangen am 25. Februar,
in veränderter Fassung am 11. Oktober 1982 [Z 401]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 1967-1973

- [1] M. Orchin, *Acc. Chem. Res.* 14 (1981) 259, zit. Lit.
 [6] G. Fachinetti, L. Balocchi, F. Secco, M. Venturini, *Angew. Chem.* 93 (1981) 215; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 204.
 [8] W. T. Hendrix, J. L. von Rosenberg, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 4850.
 [9] R. F. Heck, D. S. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* 83 (1961) 4023.
 [10] J. Lewis, B. F. G. Johnson, *Gazz. Chim. Ital.* 109 (1979) 271.



Schema 2. Mechanismus der $\text{HCo}_3(\text{CO})_9$ -katalysierten Olefin-Isomerisierung.

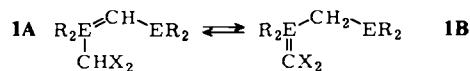
lysator bei der Isomerisierung von Olefinen in Lösung, die 1 und 2 enthalten, ist^[1].

Schon früher war gezeigt worden^[8], daß die Cobalt-katalysierte Olefin-Isomerisierung eine Folge von Additions- und Eliminierungsreaktion eines Hydridokomplexes mit dem Olefin ist; in Einklang mit den Ergebnissen von Heck und Breslow^[9] erklärte man die Aktivierung der C—H-Bindungen mit der 16e-18e-Addition des einkernigen, ungesättigten Hydridocarbonylkomplexes $\text{HCo}(\text{CO})_3$ an die Doppelbindung des Olefins. Der dreikernige Komplex 3 könnte jedoch ebenso reagieren (Schema 2), wobei dann eine 46e-48e-Addition^[10] stattfinde; die C—H-Bindung würde durch zwei benachbarte 17e-Cobaltatome aktiviert. Der in Schema 2 formulierte Mechanismus erinnert an den von Horiuti und Polanyi für die heterogen-katalysierte Ole-

Koordinationschemische Stabilisierung der instabilen Tautomere phosphino- und arsinosubstituierter Ylide**

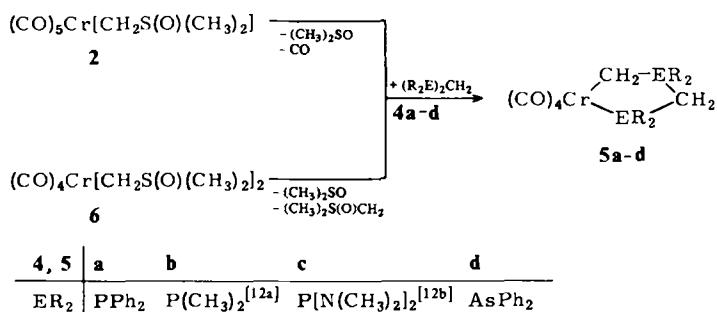
Von Lothar Weber*, Roland Boese und Wolfgang Meyer

Von den phosphino- und arsinosubstituierten Yliden des Typs 1 lassen sich die Tautomere 1A und 1B formulieren, wobei das Gleichgewicht für X=H bei Raumtemperatur völlig auf der Seite von 1A liegt^[1].



E = P, As; X = H, mesomeriefähige Substituenten
R = Alkyl, Aryl

Mesomeriefähige Substituenten X stabilisieren 1B, das sich als Komplexligand fixieren läßt^[2]. Es gelang uns nun, auch für X=H das Tautomer 1B koordinationschemisch zu stabilisieren. Bei der Reaktion der Schwefel-Ylidkomplexe 2^[9] und 6^[11] mit den Methylenbisphosphanen 4a-4c und dem Methylenbisarsan 4d wird jeweils das instabile



4, 5	a	b	c	d
ER ₂	PPh ₂	P(CH ₃) ₂ ^[12a]	P[N(CH ₃) ₂] ₂ ^[12b]	AsPh ₂

Ylid-Tautomer als Ligand am Übergangsmetall aufgebaut. Formal betrachtet wird hierbei der Baustein $(\text{CO})_4\text{CrCH}_2$ aus 2 oder 6 in einer Substitutionsreaktion auf 4a-4d übertragen.

[*] Priv.-Doz. Dr. L. Weber, Dr. R. Boese, W. Meyer
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Universitätsstraße 5-7, D-4300 Essen 1

[**] Übergangsmetall-Schwefelylid-Komplexe, 17. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 16. Mitteilung: L. Weber, D. Wewers, *Chem. Ber.*, im Druck.

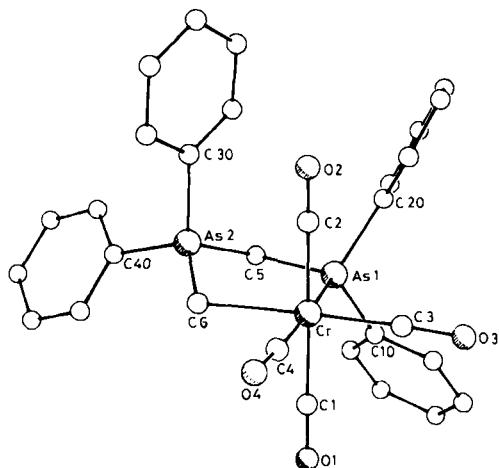


Fig. 1. Struktur des Komplexes **5d** im Kristall. Monoklin, Raumgruppe $C2/c$; $a = 2194.2(7)$, $b = 1418.5(4)$, $c = 2753.7(9)$ pm; $\beta = 138.87(2)^\circ$; $V = 5.638(3) \cdot 10^9$ pm 3 ; $Z = 8$, $R = 0.035$. – Einige ausgewählte Bindungslängen [pm] und Winkel [$^\circ$]: Cr—As(1) 245.0(1), As(1)—C(5) 197.1(5), C(5)—As(2) 191.4(7), As(2)—C(6) 188.8(4), C(6)—Cr 222.1(6); CrAs(1)C(5) 109.8(2), As(1)C(5)As(2) 106.3(2), C(5)As(2)C(6) 107.6(3), As(2)C(6)Cr 113.6(2), C(6)CrAs(1) 88.1(1). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50289, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Die ^{31}P -NMR-Spektren (200 MHz, 25 °C, CDCl_3 , ext. H_3PO_4) der gelben, kurzzeitig luftstabilen Komplexe **5a**–**5c** beweisen die Anwesenheit zweier verschiedenartig gebun-

dener Phosphoratome (**5a**: $\delta = 43.78$ (d), 65.47 (d), $J = 84$ Hz; **5b**: $\delta_A = 41.33$, $\delta_B = 43.09$, $J_{AB} = 81$ Hz; **5c**: $\delta = 90.58$ (d), 155.75 (d), $J = 105$ Hz). In **5d** ergeben die Methylenprotonen zwei Singulette, in **5a**–**5c** dagegen zwei Doppeldoublets. Die Röntgen-Strukturanalyse von **5d** (Fig. 1) bestätigt das Vorliegen eines fünfgliedrigen Metallacyclus in Briefumschlag-Konformation (Diederwinkel = 36.7°).

Die freien Ylidliganden der Komplexe **5c** und **5d** waren bisher unbekannt. Das hier beschriebene Verfahren ist somit ein allgemeiner Weg zu Komplexen mit instabilen Ylidliganden des Typs **1B**.

Eingegangen am 26. Juli,
in erweiterter Fassung am 4. Oktober 1982 [Z 107]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 1934–1942

- [1] H. Schmidbaur, A. Wohlleben-Hammer, *Chem. Ber.* 112 (1979) 510; M. S. Hussain, H. Schmidbaur, *Z. Naturforsch. B* 31 (1976) 721; H. Schmidbaur, W. Tronich, *Chem. Ber.* 101 (1968) 3545; K. Issleib, H. P. Abicht, *J. Prakt. Chem.* 312 (1970) 456; K. Issleib, R. Lindner, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 699 (1966) 40; 707 (1967) 120.
- [2] N. Holz, U. Deschler, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* 115 (1982) 1379; H. Schmidbaur, U. Deschler, *ibid.* 114 (1981) 2491.
- [3] L. Weber, *J. Organomet. Chem.* 105 (1976) C9.
- [4] L. Weber, *Z. Naturforsch. B* 31 (1976) 780.
- [5] a) H. H. Karsch, H. Schmidbaur, *Z. Naturforsch. B* 32 (1977) 762; b) Z. S. Novikova, A. A. Prishchenko, I. F. Lutsenko, *Zh. Obshch. Khim.* 47 (1977) 775.

NEUE BÜCHER

The Inorganic Chemistry of Biological Processes. Von *M. N. Hughes*. John Wiley & Sons, Chichester 1981. 2. Aufl., IX, 338 S., Paperback £ 9.90.

Die jetzt in 2. Auflage vorliegende Monographie erschien erstmals 1972. Ihr Umfang ist trotz des Reichtums neuerer Ergebnisse durch Straffung an anderer Stelle nur um 10% gewachsen; so bleibt die Paperback-Ausgabe auch für fortgeschrittenere Studierende noch erschwinglich.

In elf Kapiteln werden nach einer kurzen, nützlichen physiologisch-chemischen Einleitung (Kap. 1) und einer Diskussion der Eigenschaften von Übergangsmetall-Ionen (Kap. 2) als Haupt-Themen behandelt: Kap. 3 – Physikalisch-chemische Charakterisierung von Metallproteinen und anderen metallhaltigen, biologisch aktiven Molekülen; Kap. 4 – Metallenzyme in Hydrolyse- und Gruppenübertragungsreaktionen; Kap. 5 – Übergangsmetalle in biologischen Redoxreaktionen; Kap. 6 – Stickstoff-Fixierung und -Kreislauf in der Natur; Kap. 7 – Sauerstofftransport; Kap. 8 – Transport und Speicherung von Eisen; Kap. 9 – Alkali- und Erdalkalimetalle in physiologisch-chemischen Prozessen; Kap. 10 – Metall-Ionen und Chelatbildner in der Medizin; Kap. 11 – Nichtmetalle als Spurenelemente in der Tier- und Pflanzenwelt. Über 700 Literaturzitate, zum Teil bis 1980, ermöglichen eine aktuelle Vertiefung der Lektüre.

Die Breite des Stoffes hätte ein etwas ausführlicheres Inhaltsverzeichnis und ein umfangreicheres Register verdient. So wird man bei Nucleinsäuren auf DNA und RNA

verwiesen, findet dort aber nichts. Im Text sind die Metallkomplexe von Adenosintriphosphat und Nucleinsäuren ebenso etwas zu kurz gekommen (Kap. 1, Kap. 9); allerdings ist dieses Teilgebiet der anorganischen Biochemie auch noch recht unübersichtlich. Die übrigen Kapitel geben – fast im Charakter von Review-Artikeln – gute Einführungen in die obengenannten Teilgebiete. Gelegentliche Unebenheiten in der Interpretation von Spezialbefunden sind unerheblich (S. 147: Cytochrome sind keine Hämatoine; S. 149: ein Anwachsen der Fe–S-Bindungslängen bei Oxidation von Cytochrom c ist keinesfalls zu erwarten; S. 233: einfache Hämme der Koordinationszahl 5 können sehr wohl hergestellt werden).

Für eine spätere (wünschenswerte!) Neuauflage sei noch vorgeschlagen, die inzwischen bekannten, durch Röntgen-Strukturanalyse gewonnenen Abbildungen ganzer Makromoleküle (z. B. Hämoglobin, Cytochrom c, Carboxypeptidase, Hefe-Phenylalanin-Transfer-Ribonucleinsäure) zu bringen und aus anorganisch-chemischer Sicht zu diskutieren, weil erst ein Versuch einer solchen Gesamtschau den Blick für die Problematik der anorganischen Biochemie weitert. Dafür könnten einige weitere komplexchemische und metallorganische Details in den Kapiteln 2 und 6 eingespart werden.

Das sonst mit Fingerspitzengefühl geschriebene Werk ist fortgeschrittenen Studierenden sehr zu empfehlen; jede chemische Bibliothek sollte es besitzen.

Johann W. Buchler [NB 565]