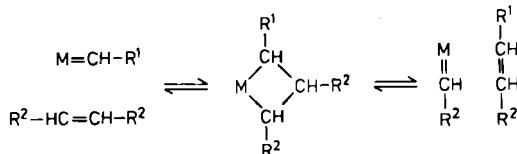


- [13] 3, Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $a = 19.895(5)$ ,  $b = 14.771(5)$ ,  $c = 9.072(4)$  Å,  $\beta = 93.85(3)^\circ$ ,  $V = 2655(2)$  Å $^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{her}} = 1.34$  g cm $^{-3}$ ;  $F(000) = 1120$ ,  $\lambda(\text{Mox}_{\text{K}}) = 0.71069$  Å,  $\mu(\text{Mox}_{\text{K}}) = 4.32$  cm $^{-1}$ . Strukturlösung wie bei 2. 2430 unabhängige beobachtete Reflexe mit  $I > 3\sigma(I)$  wurden bei Raumtemperatur gesammelt ( $6 < 2\theta < 48^\circ$ );  $R = 0.044$  [17].
- [14] W. E. Hunter, D. C. Hrcic, R. V. Bynum, R. A. Penttila, J. L. Atwood, *Organometallics* 2 (1983) 750; G. Erker, U. Dorf, P. Czisch, J. L. Petersen, *ibid.* 5 (1986) 668, zit. Lit.; S. Gambarotta, S. Strologo, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 654.
- [15] M. C. Weiss, B. Bursten, S. M. Peng, V. L. Goedken, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 8021; V. L. Goedken, J. J. Pluth, S. M. Peng, B. Bursten, *ibid.* 98 (1976) 8014; V. L. Goedken, S. M. Peng, J. Molin-Norris, Y. Park, *ibid.* 98 (1976) 8391; M. C. Weiss, V. L. Goedken, *Inorg. Chem.* 18 (1979) 819.
- [16] M. Bottrell, P. D. Gavens, J. M. Kelland, J. McEaking in G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel (Hrsg.): *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 3, Pergamon Press, Oxford 1982, S. 271-279.
- [17] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können vom Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW (England), unter Angabe des vollständigen Literaturzitats erhalten werden.

## Erste Vierring-Metallacyclen mit Rhenium\*\*

Von **Henricus J. R. de Boer**,  
**Bartholomeus J. J. van de Heisteeg**, **Marina Flöel**,  
**Wolfgang A. Herrmann\***, **Otto S. Akkerman** und  
**Friedrich Bickelhaupt**\*

Vierring-Metallacyclen mit Rhenium waren bisher nicht bekannt. Das vor einiger Zeit synthetisierte Rhenacyclopentan  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Re}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2]$  ist das bisher kleinste stabile Ringsystem dieses Metalls<sup>[1]</sup>; sein niedrigeres Homologes  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Re}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2]$  wurde als instabiles Zwischenprodukt postuliert, konnte aber nicht eindeutig charakterisiert werden<sup>[1a]</sup>. Diese Lücke inmitten der großen und schnell wachsenden Zahl von Metallacyclobutanen<sup>[2,3]</sup> ist um so auffallender, als oxidische Rheniumverbindungen neben jenen des Molybdäns und Wolframs zu den wirksamsten Katalysatoren der Olefin-Metathese gehören, wenn die Metalle in mittleren oder hohen Oxidationsstufen vorliegen<sup>[4]</sup>. Hierbei müssen nach dem allgemein akzeptierten Mechanismus dieser industriell wertvollen Reaktion Rhenacyclobutane als Zwischenstufen eine wichtige Rolle spielen (Schema 1), insbesondere wenn sie am Metallatom eine Oxo-Funktion tragen. Wir berichten

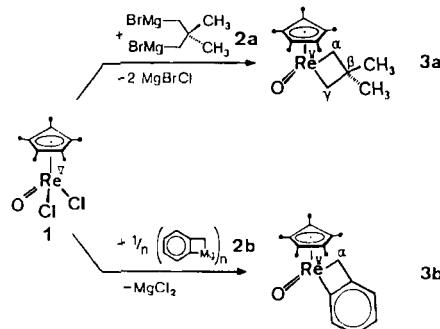


Schema 1.

- [\*] Prof. Dr. F. Bickelhaupt, Dr. H. J. R. de Boer, Dr. B. J. J. van de Heisteeg, Dr. O. S. Akkerman Scheikundig Laboratorium, Vrije Universiteit De Boelelaan 1083, NL-1081 HV Amsterdam (Niederlande)  
 Prof. Dr. W. A. Herrmann, M. Flöel  
 Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching
- [\*\*] Mehrfachbindungen zwischen Hauptgruppenelementen und Übergangsmetallen, 35. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Stiftung für Chemische Forschung in den Niederlanden (SON) mit finanzieller Unterstützung (H. J. R. de Boer), durch die niederländische Organisation für Grundlagenforschung (ZWO), durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft und das Bundesministerium für Forschung und Technologie (Bonn) gefördert. – 34. Mitteilung: W. A. Herrmann, E. Herdtweck, M. Flöel, U. Küsthadt, J. Kulpe, J. Okuda, *Polyhedron*, im Druck.

nun über die ersten stabilen Vierringverbindungen des Rheniums: das Rhen(a)-cyclobutan **3a** und das Rhen(a)-cyclobutabenzol **3b** als Derivat eines (bisher noch unbekannten) Rhen(a)-cyclobutens.

Wie Schema 2 zeigt, wählten wir zur Synthese der Rhenacyclen **3a** und **3b** den Weg über 1,3-Di-Grignard-Verbindungen, der sich für Metallacyclobutane der Haupt- und Nebengruppenelemente bewährt hat<sup>[4,5]</sup>. Für das dazu benötigte Dichlorid **1** war kürzlich eine einfache Synthese mit hoher Ausbeute entwickelt worden<sup>[6]</sup>. **3a** lässt sich am besten aus **1** und dem 1,3-Di-Grignard-Reagens **2a**<sup>[7]</sup> in Diethylether bei Raumtemperatur herstellen. Man erhält nach der in der Grignard-Chemie üblichen Aufarbeitung (vgl. Arbeitsvorschrift) ein dunkelrotes Pulver, das sich in Benzol mit violettröter Farbe löst. Aufgrund der spektroskopischen Daten<sup>[8]</sup> handelt es sich hierbei um **3a**, das noch ca. 7% einer Verunreinigung enthält<sup>[9]</sup>. Besonders charakteristisch ist das AX-Muster für die diastereotopen geminalen Methylenprotonen an  $\alpha$ - und  $\gamma$ -C ( $\delta(A) = 3.42$ ,  $\delta(X) = 1.08$ ;  $^2J(AX) = 11.2$  Hz). Grund für die Diastereotropie sind die beiden unterschiedlichen Substituenten am Rhenium ( $\text{C}_5\text{Me}_5$  und O), derentwegen Ober- und Unterseite des Vierrings nicht äquivalent sind.



Schema 2.

Die Verbindung **3b** wird analog aus **1** und dem Organomagnesium-Reagens **2b**<sup>[5]</sup> in Tetrahydrofuran (THF) bei  $-78^\circ\text{C}$  als leicht verunreinigtes braunes Pulver erhalten. Auch hier folgt die Konstitution schlüssig aus den spektroskopischen Daten<sup>[8]</sup>, insbesondere aus dem AX-Muster für die geminalen Methylenprotonen an  $\text{C}_\alpha$  ( $\delta(A) = 3.61$ ,  $\delta(X) = 1.88$ ,  $^2J(AX) = 13.9$  Hz).

Thermisch sind die neuen Rhenacyclen stabil; vor allem die hohe Stabilität von **3a** überrascht: In Benzol wurde nach 3 h bei  $80^\circ\text{C}$  oder nach  $1\frac{1}{2}$  h bei  $100^\circ\text{C}$  keine Zersetzung beobachtet. Im Massenspektrometer hingegen wird **3a** metathetisch unter Bildung von Isobuten abgebaut. Die Beständigkeit von Rhenacyclen des Typs **3** lässt die Synthese solcher Rhenium(v)-Komplexe auch auf anderen Wegen möglich erscheinen. Im Hinblick auf künftige Katalysestudien sind dabei die metallzentrierte Öffnung von Cyclopropabenzol und seinen Derivaten<sup>[10]</sup> sowie die [2 + 2]-Addition von Olefinen an intermediär gebildete Fragmente wie  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Re}(=\text{O})(=\text{CH}_2)]$  von besonderem Interesse.

### Arbeitsvorschriften

- 3a:** In einem geschlossenen Hochvakuumsystem wurde bei Raumtemperatur zu 101.8 mg (0.25 mmol) **1** die Lösung von 0.25 mmol **2a** [7] in 35 mL Diethylether zugefügt. Nach 1 h Röhren bei Raumtemperatur wurde Dioxan zugegeben. Der Niederschlag von Magnesiumsalzen wurde abfiltriert und das Filtrat eingedampft. Der dunkelrote Rückstand wurde in  $\text{C}_6\text{D}_6$  gelöst und die Produktausbeute durch quantitative  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie ( $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$  als interner Standard) zu 50% bestimmt [8].

**3b:** In einem geschlossenen Hochvakuumsystem wurde bei  $-78^{\circ}\text{C}$  zur Suspension von 113.1 mg (0.278 mmol) 1 in 50 mL THF die Suspension von 0.278 mmol **2b** [5] in 60 mL THF zugefügt. Anschließend wurde 1/2 h bei  $-78^{\circ}\text{C}$ , 2 h bei  $-20^{\circ}\text{C}$  sowie 1/2 h bei Raumtemperatur gehalten. Danach wurden bei Raumtemperatur ca. 90 mL THF abdestilliert und 20 mL Dioxan zugegeben. Der Niederschlag von Magnesiumsalzen wurde abfiltriert und das Filtrat eingedampft. Man erhielt einen braunen Rückstand, der in  $\text{C}_6\text{D}_6$  gelöst und durch quantitative  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie (siehe **3a**) analysiert wurde: Reinausbeute 60% [8].

Eingegangen am 6. August,  
veränderte Fassung am 15. September 1986 [Z 1893]

- [1] a) G. K. Yang, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 6500; b) *Organometallics* **4** (1985) 129.
- [2] G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel (Hrsg.): *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon, Oxford 1982.
- [3] a) J. W. F. L. Seetz, B. J. J. van de Heisteeg, G. Schat, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, *J. Mol. Catalysis* **28** (1985), zit. Lit.; b) F. Bickelhaupt, *Pure Appl. Chem.* **58** (1986), zit. Lit.
- [4] K. J. Ivin: *Olefin Metathesis*, Academic Press, London 1983.

- [5] H. J. R. de Boer, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, G. Erker, P. Czisch, R. Mynott, J. M. Wallis, C. Krüger, *Angew. Chem.* **98** (1986) 641; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 639.
- [6] W. A. Herrmann, U. Küsthadt, M. Flöel, J. Kulpe, E. Herdtweck, E. Voss, *J. Organomet. Chem.* **314** (1986) 151.
- [7] J. W. F. L. Seetz, B. J. J. van de Heisteeg, G. Schat, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, *J. Organomet. Chem.* **275** (1984) 173.
- [8] **3a:** MS (70 eV):  $m/z$  408 (3%,  $M^{+}$ ); bezogen auf  $^{187}\text{Re}$ ; Hochauflösung: gef. 408.1485, ber. 408.1475, 352 (28%,  $(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{ReOCH}_3$ ), 135 (5%,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), -  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 250 MHz,  $28^{\circ}\text{C}$ ):  $\delta$  = 3.42 (d,  $^2J(\text{HH})$  = 11.2 Hz, 2H; je 1H von  $\alpha$ - und von  $\gamma\text{-CH}_2$ ), 1.57 (s, 15H;  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 1.08 (d,  $^2J(\text{HH})$  = 11.2 Hz, 2H; je 1H von  $\alpha$ - und von  $\gamma\text{-CH}_2$ ), 0.96 (s, 6H;  $\text{CMe}_2$ ), -  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 63.7 MHz,  $28^{\circ}\text{C}$ ):  $\delta$  = 97.3 ( $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 32.6 ( $\beta\text{-C}$ ), 11.7 (q,  $^1J(\text{CH})$  = 127 Hz;  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 11.4 (q,  $^1J(\text{CH})$  = 129 Hz;  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), - 6.1 (t,  $^1J(\text{CH})$  = 136 Hz;  $\alpha$ - und  $\gamma\text{-CH}_2$ ). **3b:** MS (70 eV):  $m/z$  428 (100%,  $M^{+}$ ); Hochauflösung: gef. 428.1156, ber. 428.1152, 398 (44%). -  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 250 MHz,  $28^{\circ}\text{C}$ ):  $\delta$  = 7.55 (m; 1H von  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 7.16 (m; 2H von  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 6.77 (m; 1H von  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 3.61 (d,  $^2J(\text{HH})$  = 13.9 Hz; 1H von  $\text{CH}_2$ ), 1.88 (d,  $^2J(\text{HH})$  = 13.8 Hz; 1H von  $\text{CH}_2$ ), 1.51 (s, 15H;  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ).
- [9] Bei der Verunreinigung handelt es sich um den zweikernigen Komplex  $[\text{Me}_2\text{C}(\text{CH}_2)\text{Re}(\text{=O})(\text{n}^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}]_2$ .
- [10] R. Neidlein, A. Rufinska, H. Schwager, G. Wilke, *Angew. Chem.* **98** (1986) 643; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 640.

## NEUE BÜCHER

### Biotechnologie im vierbändigen Handbuch – durchwachsen

**Comprehensive Biotechnology. The Principles, Applications and Regulations of Biotechnology in Industry, Agriculture and Medicine.** Herausgegeben von M. Moo-Young. Pergamon Press, Oxford 1985. £695.00.

„Comprehensive Biotechnology“ ist ein weiteres, vierbändiges Handbuch zum Thema Biotechnologie. Mit diesem Werk erhebt der Verlag den Anspruch, einen neuen Literaturstandard für einen Interessentenkreis gesetzt zu haben, der neben Studenten, Hochschullehrern und Fachleuten der verschiedenen Disziplinen auch Regierungsbeamte und Politiker umfassen soll. Dieser hohe Anspruch bedingt entsprechende Anforderungen an die Aktualität, die Art und den Umfang der Beiträge wie auch an die Handhabbarkeit des Gesamtwerks.

Als positiv ist zunächst das gleichzeitige Erscheinen aller vier Bände zu erwähnen, was Aktualität aller Beiträge verspricht. Eine Garantie für die Qualität der Beiträge sollte die Auswahl der Autoren sein; das Namensverzeichnis liest sich wie ein Auszug aus dem „Who is Who“ der Biotechnologie. Zur Handhabbarkeit des Werks sei allerdings erwähnt, daß nur der letzte Band über ein kumulatives Sachregister verfügt.

**Band 1: The Principles of Biotechnology: Scientific Fundamentals.** Herausgegeben von A. T. Bull und H. Dalton. XXV, 688 S., geb. ISBN 0-08-032509-2

Im ersten Band der Reihe wird der Versuch unternommen, die Basis der Biotechnologie zu skizzieren, ein komplexes, interdisziplinäres Wissenschaftsgebiet mit Schnittstellen zur Biologie, Chemie und Ingenieurtechnik.

Inhaltlich gliedert sich der Band in zwei Hauptabschnitte: Genetische/biologische Grundlagen mit 15 Beiträgen sowie chemische/biochemische Grundlagen mit 16 Beiträgen. Die Literaturangaben berücksichtigen hauptsächlich

den Zeitraum bis 1983, in Einzelfällen bis 1985. Durchschnittlich umfassen die Beiträge 20 Seiten.

Der erste Hauptabschnitt beginnt mit der Gesamtdarstellung biotechnologisch relevanter Organismen: Viren und Prokaryonten und als Eukaryonten die Algen, Protozoen und Pilze sowie tierische und pflanzliche Gewebekulturen. Es ist verständlich, daß angesichts einer solchen Stofffülle nur die wichtigsten, unterscheidenden Merkmale herausgearbeitet werden können. Einen Ausgleich dafür schaffen die Literaturhinweise, insbesondere auf Handbücher. Wünschenswert wäre dabei die Erwähnung der Neuauflage von „Bergey's Manual“, einem Standardwerk der Mikrobiologie. Beiträge zur Isolierung und Konservierung von Mikroorganismen schließen sich an. Die Darstellung von Methoden zur genetischen Veränderung von Mikroorganismen und der in-vitro-Neukombination von DNA berücksichtigt hauptsächlich Prokaryonten. Eukaryontische Klonierungssysteme bei Säugetierzellen (SV 40), Hefen (ars-System) und Pflanzen (Ti-Plasmid, Cauliflower mosaic virus) werden kurz erwähnt. Sinnvollerweise wird an dieser Stelle die Sekretion von Proteinen sehr knapp abgehandelt, ein Thema, das im zweiten Hauptabschnitt am Beispiel extrazellulärer Enzyme ausführlicher dargestellt wird. Den Schwerpunkt bilden zehn Beiträge über das mikrobielle Wachstum. Angesprochen werden Fragen der Nährstoffbedürfnisse und -aufnahme, Nährmedien, Wuchsformen von Mikroorganismen, die Wachstumskinetik und Mischkulturen, insbesondere unter Berücksichtigung der Prokaryonten. Die Methodik tierischer und pflanzlicher Zellkulturen wird vergleichend diskutiert.

Im zweiten Hauptabschnitt wird das Thema des mikrobiellen Metabolismus stark hervorgehoben. Beispiele sind der aerobe und anaerobe Stoffwechsel von Glucose und der Metabolismus von  $\text{C}_1$ -Verbindungen wie Methan, Methanol und Kohlenstoffdioxid. Auf die Methanogenese als weitere biotechnologisch bedeutsame Stoffwechselleistung von Mikroorganismen weist der folgende Beitrag hin.

Unterschiedliche Wege des Metabolismus aromatischer Verbindungen führen hin zur Frage des mikrobiellen Abbaus von Umweltchemikalien. Für den Leser, der sich ei-