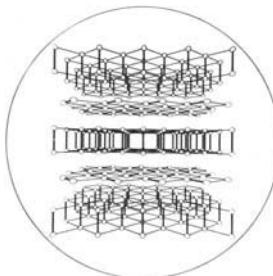


ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

97 (1985) 5

Die Titelseite zeigt die Schichtenabfolge ([001]) in der neuen Intercalationsverbindung $(\text{Te}_2)_2(\text{I}_2)$: Tellurdoppelschichten wechseln mit planaren Iodschichten ab. Die perspektivische Darstellung gibt einen Eindruck vom räumlichen Bau der Verbindung, die durch hydrothermale Synthese aus GeTe , Te und HI erhalten wurde. Eine Tellurmodifikation, die den Doppelschichten entspricht, ist bisher nicht bekannt. Mehr über Herstellung, Struktur und Eigenschaften von $(\text{Te}_2)_2(\text{I}_2)$ berichten R. Kniep et al. auf Seite 399f.



Aufsätze

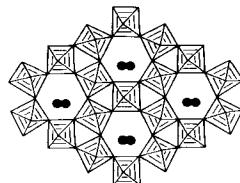
Die Erregungsübertragung in der Nervenzellmembran erfordert die Bindung von Glycin an spezifische Rezeptoren. Mit Hilfe von Strychnin, das diese Rezeptoren reversibel blockieren kann, ließ sich der Glycinrezeptor aus Rattenrückenmark charakterisieren: Er ist ein großes Membranprotein, das aus drei verschiedenen Untereinheiten besteht.

H. Betz*

Angew. Chem. 97 (1985) 363 ... 368

Der Glycinrezeptor aus Rattenrückenmark: Untersuchungen zum Wirkort des Pflanzenalkaloids Strychnin

Für die Endlagerung von radioaktivem Material wurden vielerlei Vorschläge diskutiert und teilweise realisiert. Nach dem Synroc(synthetic rock)-Konzept wird ein „Natriumtititanat-Natriumzirconat“ mit (simuliertem) Abfall zusammengebracht und nach Kationenaustausch reduzierend calciniert. Das so erhaltene kristalline Material zeichnet sich unter anderem durch hydrothermale Stabilität aus.

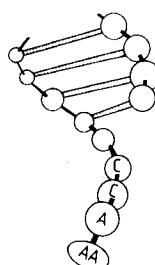


T. J. White*, R. L. Segall, P. S. Turner

Angew. Chem. 97 (1985) 369 ... 376

Immobilisierung von radioaktivem Abfall im Festkörper durch strukturelle Modifizierung der Matrix – Kristallchemie von Synroc, einer Titanat-Keramik

Die Bildung der Peptidbindung zwischen dem 3'-Ende der Aminoacyl-tRNA und dem der Peptidyl-tRNA wird – nach einem neuen Modell – durch einen speziellen Bereich der 23S-RNA katalysiert. An der Bindung der 3'-Enden der beiden tRNAs und an der Katalyse sind zwei Schleifen der 23S-RNA beteiligt, die durch Faltung in unmittelbare Nachbarschaft gebracht werden.



S. Chládek, M. Sprinzl*

Angew. Chem. 97 (1985) 377 ... 398

Das 3'-Ende der tRNA und seine Rolle bei der Proteinbiosynthese

Zuschriften

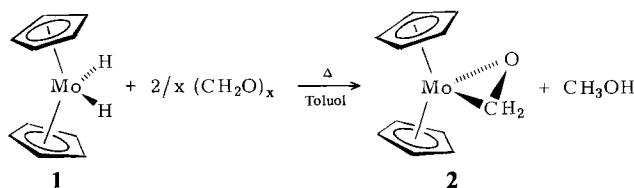
Tellurdoppelschichten, zwischen die planare Schichten aus Iodmolekülen eingeschoben sind, charakterisieren die neue Intercalationsverbindung $(Te_2)_2(I_2)$; in ihr wird eine als eigenständige Phase bisher nicht bekannte Tellurmodifikation von elementarem Iod intercaliert. Kristalle wurden auf hydrothermalem Wege in konzentrierter Iodwasserstoffsäure erhalten.

R. Kniep*, H.-J. Beister

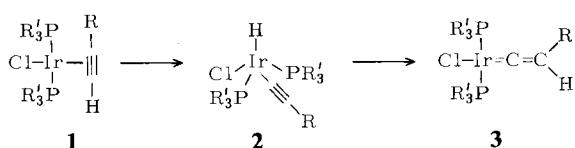
Angew. Chem. 97 (1985) 399 ... 400

$(Te_2)_2(I_2)$ – eine ungewöhnliche Intercalationsverbindung

Molybdänocendihydrid 1 kann mit Paraformaldehyd praktisch ohne Nebenreaktionen zum Formaldehyd-Komplex 2 und Methanol umgesetzt werden. Formaldehyd(organo)metallkomplexe beanspruchen Interesse als Modellsubstanzen für Zwischenstufen der homogenen CO-Reduktion.



Der Zweistufenmechanismus der Umwandlung eines Alkin-Komplexes 1 in einen Vinyliden-Komplex 3 konnte durch die Isolierung der Zwischenstufe 2a mit pentakoordiniertem Iridium bewiesen werden. Die Komplexe 3 und ihre Rh-Analoga sind die ersten quadratisch-planaren Vinylidenmetall-Komplexe überhaupt (**a**: R = Ph; **b**: R = Me; **c**: R = H; R' = iPr).



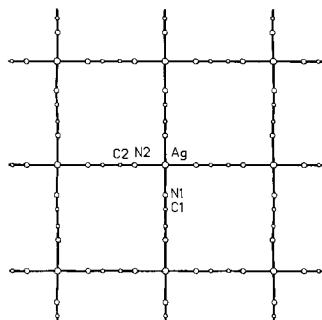
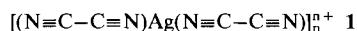
Ein tetrameres $Tl_4[GaBr_4]_4$ -Grundgerüst, an dessen Tl^+ -Ionen alternierend jeweils ein oder zwei Mesitylenmoleküle koordiniert sind, liegt in der Titelverbindung vor. Sie entsteht aus $Tl[GaBr_4]$ und Mesitylen und ist der erste röntgenographisch charakterisierte Komplex, in dem zugleich Mono- und Bis(aren)thallium-Einheiten vorkommen.

F. J. García Alonso, A. Höhn, J. Wolf, H. Otto, H. Werner*

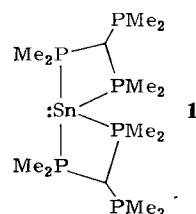
Angew. Chem. 97 (1985) 401 ... 402

Synthese und Struktur von *trans*- $[MCl(=C=CHR)(PiPr_3)_2]$ (M = Rh, Ir): Die ersten quadratisch-planaren Vinyliden-Metallkomplexe

Für metallkatalysierte Reaktionen von Dicyan ist der Bau von Komplexen dieses Pseudohalogens von Interesse. Im Kation 1 der Titelverbindung liegt eine polymere Netzstruktur vor, in der jedes Silberatom quadratisch-planar von Stickstoffatomen umgeben ist.



Der erste Hauptgruppenmetallkomplex des Tris(dimethylphosphino)methanid-Ions, bei dem die Koordination der Liganden ausschließlich über P-Atome stattfindet, liegt in der Verbindung 1 vor. Die beiden Carb-anionenzentren der Liganden sind exakt planar koordiniert.



H. W. Roesky*, H. Hofmann, J. Schimkowiak, P. G. Jones, K. Meyer-Bäse, G. M. Sheldrick

Angew. Chem. 97 (1985) 403 ... 404

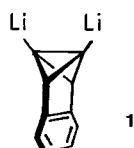
Dicyan als Brückenligand – Herstellung und Kristallstruktur von polymerem $[Ag(CN)_2]_n[AsF_6]_n$ mit gewelltem quadratischen Netzwerk

H. H. Karsch*, A. Appelt, G. Müller

Angew. Chem. 97 (1985) 404 ... 406

Synthese, dynamisches Verhalten und Struktur von $[Sn\{C(PMe_2)_3\}_2]$ – ein homoleptischer Tetraphosphanzinn(II)-Komplex mit pseudotrigonal-bipyramidaler Struktur

Durch Umsetzung mit Me_3SiCl und D_2O konnte das „1,2-Dianion“ **1** nachgewiesen werden. ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopisch fand man, daß **1** in Lösung – im Gegensatz zu den dimeren Monolithiobicyclobutanen – zu einem polymeren Netzwerk aggregiert.



Nach Einwirkung von SO_2 und NO_x auf Fichtennadeln lassen sich EPR-spektroskopisch Veränderungen in der Elektronentransportkette des Photosyntheseapparats nachweisen. Es kann zwischen Nadeln gesunder und geschädigter Bäume klar unterschieden werden.

A.-D. Schlüter*, H. Huber, G. Szeimes

Angew. Chem. 97 (1985) **406** ... 407

Zur Aggregation lithiiierter Bicyclobutan-Derivate in Lösung

Strukturspezifische Peptid-Spaltstücke, die alle das Aminoende des Moleküls enthalten und durch Bruch von Peptidbindungen entstanden sind, werden bei der „fast atom bombardment“(FAB)-massenspektrometrischen Untersuchung *N*-Dansyl-substituierter kleiner Peptide erhalten. Diese Derivatisierung ermöglicht so eine eindeutige Ableitung der Aminosäuresequenz.

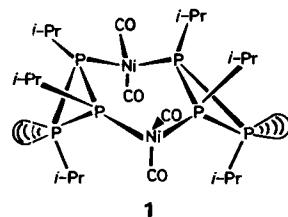
Dansyl-Val-Ala-Ala-Phe

H. B. Stegmann*, H. J. Ruff,
K. Scheffler

Angew. Chem. 97 (1985) **407** ... 408

Photosignal II als Indikator für Waldschäden – EPR-spektroskopische Untersuchung von Fichtennadeln

Einen P_6Ni_2 -Tricyclus enthält der neuartige Komplex **1**, in dem erstmals P_3 -Ringe als Vierelektronenliganden mit Carbonylmethall-Fragmenten zu einem P_4M_2 -Ring verknüpft sind. Aus $(\text{PiPr})_3$ und $\text{Ni}(\text{CO})_4$ entsteht außer **1** das ebenfalls isolierbare „*anti*“-Isomer.



D. Renner, G. Spiteller*

Angew. Chem. 97 (1985) **408** ... 410

Sequenzierung von kleinen Peptiden durch FAB-Massenspektrometrie – Informationserhöhung durch Derivatisierung

M. Baudler*, F. Salzer,
J. Hahn, E. Därr

Angew. Chem. 97 (1985) **410** ... 411

Ein neuer Typ von Cyclotriphosphphan-Komplexen: Synthese und Struktur von $[\text{Ni}_2(\mu-\text{P}_3\text{iPr}_3)_2(\text{CO})_4]$

Beim Vergleich von einfachen und katalysierten thermischen Reaktionen organischer Modellverbindungen in der Gasphase ergab sich, daß die Umsetzungen in Gegenwart von Raney-Nickel bei erheblich niedrigerer Temperatur mit bemerkenswerter Selektivität ablaufen. So wird 2-Propanol an Quarzwolle erst bei 970 K zu Aceton dehydriert; an Raney-Nickel wird der Alkohol dagegen bereits bei Raumtemperatur und 10^{-2} mbar etwa zur Hälfte umgesetzt.

Durch Extraktion ternärer KAuTe -Legierungen konnten die Salze **1–3** mit neuen KAuTe -Polyanionen erhalten werden. Das Anion von **1** läßt sich annähernd als Derivat eines $[\text{M}_{12}\text{X}_8]^{4-}$ -Würfels beschreiben; in **2** und **3** liegen planare $[\text{Au}_4\text{Te}_4]^{4-}$ -Ringe vor, wobei jede Seite dieser Ringe von K^+ überdeckt ist.

$[\text{Ph}_4\text{P}]_4[\text{KAu}_9\text{Te}_7]$ $[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{K}_2\text{Au}_4\text{Te}_4(\text{en})_4]$ $[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{K}_2\text{Au}_4\text{Te}_4(\text{dmf})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2]$

1

2

3

H. Bock*, H. P. Wolf

Angew. Chem. 97 (1985) **411** ... 412

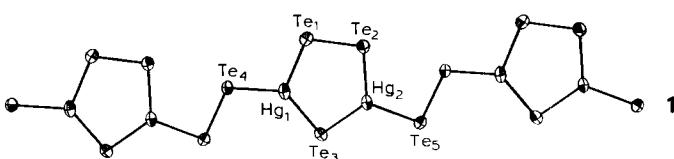
Gasphasen-Reaktionen organischer Verbindungen an Raney-Nickel

R. C. Haushalter*

Angew. Chem. 97 (1985) **412** ... 414

Synthese und Struktur neuer KAuTe -Polyanionen: $[\text{KAu}_9\text{Te}_7]^{4-}$, $[\text{K}_2\text{Au}_4\text{Te}_4(\text{en})_4]^{2-}$ und $[\text{K}_2\text{Au}_4\text{Te}_4(\text{dmf})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2]^{2-}$

Die ersten polynuklearen Quecksilber-Tellur-Anionen $[\text{Hg}_4\text{Te}_{12}]^{4-}$ und $[\text{Hg}_2\text{Te}_5]^{2-}$ konnten durch Extraktion von KHgTe -Legierungen mit Ethylenediamin erhalten werden. Die Strukturen sind verwandt; ein Hg_2Te_3 -Ring mit zwei exocyclic an Hg gebundenen Te-Atomen ist in beiden Anionen enthalten. $[\text{Hg}_4\text{Te}_{12}]^{4-}$ ist formal ein Dimer der Repetiereinheit des polymeren $[\text{Hg}_2\text{Te}_5]^{2-}$ **1** mit zwei zusätzlichen Te-Atomen pro Dimer.

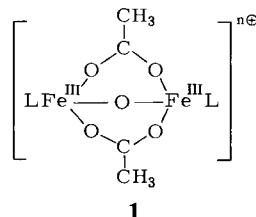


R. C. Haushalter*

Angew. Chem. 97 (1985) **414** ... 415

Synthese und Struktur neuer HgTe -Polyanionen: $[\text{Hg}_4\text{Te}_{12}]^{4-}$, ein Clusteranion mit Te^{2-} , Te_2^{2-} und Te_3^{2-} sowie $[\text{Hg}_2\text{Te}_5]^{2-}$, ein neues eindimensionales anorganisches Polymer

Das Enzym Desoxyhämyerythrin reagiert mit N_3^\ominus und NCS^\ominus völlig anders als die Methämerythrin-Modellverbindungen mit der Teilstruktur **1**, $\text{L} = \text{N},\text{N}',\text{N}''\text{-Trimethyl-1,4,7-triazaacyclonanon}$. Während die $[\text{Fe}_2(\mu_2\text{-O})(\mu\text{-carboxylato})_2]\text{-Gruppe}$ des Enzyms intakt bleibt, werden in der Modellverbindung die Carboxylatobrücke und die Oxbrücke ersetzt.

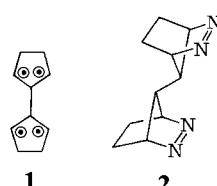


K. Wieghardt*, K. Pohl, D. Ventur

Angew. Chem. 97 (1985) 415...416

Die Reaktivität des $[\text{Fe}_2(\mu_2\text{-O})(\mu\text{-aceto})_2]$ -Strukturelements in Methämerythrin-Modellverbindungen gegenüber N_3^\ominus und NCS^\ominus

Das Tetraradikal 1 ist keine Zwischenstufe der Photolyse der Titelverbindung **2**. Es findet vielmehr sukzessive N_2 -Abspaltung zu vier isomeren Monoazoalkanen und drei Bi-5,5'-bicyclo[2.2.1]pentanan statt.

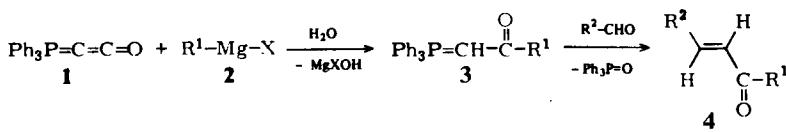


W. Adam*, K. Hannemann,
E.-M. Peters, K. Peters,
H. G. von Schnerring, R. M. Wilson

Angew. Chem. 97 (1985) 417...418

Laserphotolyse des Bisazoalkans 7-syn,7'-anti-Bi-2,3-diazabicyclo[2.2.1]hept-2-en

In der Pheromonchemie interessierende α,β -ungesättigte Ketone vom Typ 4 wurden via **3** aus den Titelverbindungen **1** und **2** hergestellt. Die Acylylide **3** lassen sich vielfältig abwandeln.



H. J. Bestmann*, M. Schmidt,
R. Schobert

Angew. Chem. 97 (1985) 418...419

Kettenverlängernde Difunktionalisierung von Grignard-Verbindungen durch Umsetzung mit Ketenylidentriphenylphosphoran

Drei linear verbundene Cu⁺-Ionen, die von drei parallelen N₅-Zickzackketten derartig koordiniert werden, daß jedes Metall-Ion trigonal-planar von N-Atomen umgeben ist, liegen im Pentaazadienid-Komplex **1** vor. Die roten Kristalle von **1** zeigen schwachen Paramagnetismus; die Cu-Cu-Abstände in den Ketten sind die kürzesten bisher beobachteten in Kupfer(I)-Komplexen.

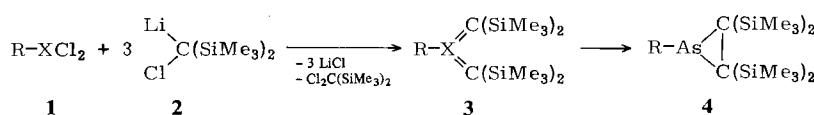
$[\text{Cu}(p\text{-tolyl}-\text{NNNNN}-p\text{-tolyl})]_3$ **1**

J. Beck, J. Strähle*

Angew. Chem. 97 (1985) 419...420

Komplexe von 1,5-Di(*p*-tolyl)-1,4-pentaazadien-3-id, Kristallstrukturen von $[\text{Cu}(\text{tolyl}-\text{NNNNN}-\text{tolyl})]_3$ und $[\text{Ni}(\text{tolyl}-\text{NNNNN}-\text{tolyl})]_2$

Die Unbeständigkeit des Arsan **3, $X = \text{As}$, $R = \text{Ph}$, wurde genutzt, um das erste Arsacyclopropan **4** herzustellen:** Die farblosen Kristalle von **4** entstehen innerhalb von 12 h bei Raumtemperatur aus **3**, das aus dem Arsan **1** und dem Lithiummethanid **2** erhalten wurde.

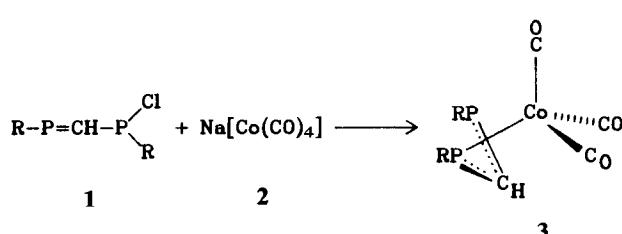


R. Appel*, T. Gaitzsch, F. Knobch

Angew. Chem. 97 (1985) 421

Das erste Arsiran

Der erste η^3 -1,3-Diphosphhaallylkomplex **3** konnte aus dem Methylenphosphoran **1** und Natriumtetracarbonylcobaltat **2** erhalten werden. In **3**, dessen Bau durch eine Röntgen-Strukturanalyse geklärt ist, sind die PC-Abstände gleich und liegen zwischen denen einer PC-Einfach- und -Doppelbindung ($\text{R} = 2,4,6\text{-Tri-}tert\text{-butylphenyl}$).

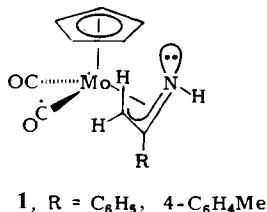


R. Appel*, W. Schuhn, F. Knobch

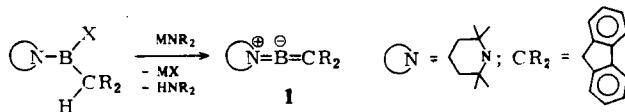
Angew. Chem. 97 (1985) 421...422

Tricarbonyl(1,3-diphosphhaallyl)cobalt, ein Phosphoranalogen von $(\eta^3\text{-Allyl})\text{tricarbonylcobalt}$

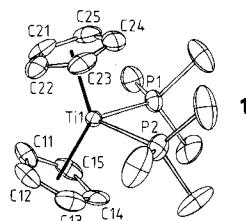
Aus Azirinen und $[\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$ lassen sich die Titelverbindungen **1** synthetisieren; sie können am Stickstoffatom alkyliert werden und eröffnen über eine neuartige 1,3-Wasserstoffverschiebung einen Zugang zu Azavinylidenkomplexen.



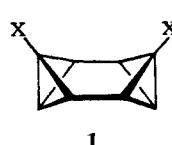
Im **1-Aza-2-boraallen** sorgen sperrige Substituenten für die kinetische Stabilisierung des N=B=C-Systems. Strukturbeweisend ist unter anderem die Reaktion mit Aziden zu Azaboriranen.



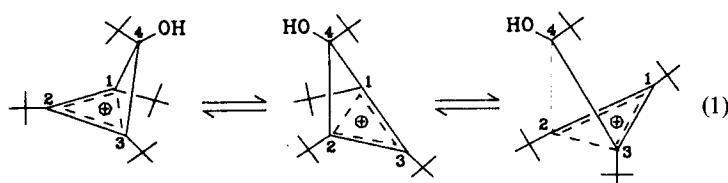
Als **Trimethylphosphan-stabilisiertes Titanocene** kann die Titelverbindung **1** aufgefasst werden. Mit **1** ist Titanocene in bisher unerreichter Einfachheit in Lösung zugänglich geworden; die PMe₃-Liganden können unter milden Bedingungen durch eine Vielzahl von Substraten ersetzt werden.



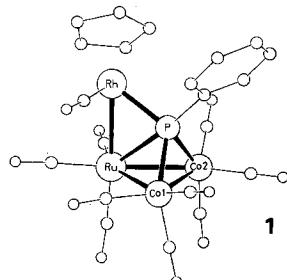
Octabisvalen, (CH)₈, ist das noch unbekannte dritte gesättigte und hochgespannte Valenzisomer von Cyclooctatetraen. Als erstes kristallines Derivat konnte **1**, X=SO₂C₆H₅, aus *cis*-Benzoltrioxid synthetisiert werden. **1** ist bis ca. 200°C beständig.



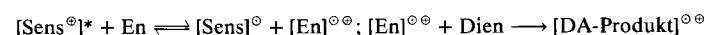
Entgegen den Anforderungen der Woodward-Hoffmann-Regeln verläuft die Karussell-Umlagerung (**1**) mit Inversion am wandernden C-Atom. Die Ursache dafür dürfte in einer ungewöhnlich stark ausgeprägten Sekundär-Orbital-Wechselwirkung liegen.



Als **Ligand mit einer RuP-Dreifachbindung** kann der zentrale PhPRu(CO)₃-Molekülteil im Vierkerncluster **1** aufgefasst werden. Wie ein Alkin kann diese Gruppe die Co₂(CO)₆-Einheit überbrücken und als side-on gebundener Ligand gegenüber der Cp(CO)Rh-Einheit fungieren.



Photochemisch angeregtes **Triphenylpyrylium-tetrafluoroborat** katalysiert **Diels-Alder-Reaktionen**, die über einen Elektronentransfer-Kettenmechanismus ablaufen. Durch eine „Redox-Umpolung“ wird dabei ein elektronenreiches Alken (En) in das Radikalkation umgewandelt, das als elektronenarmes günstiges Dienophil fungiert (Sens⁺ = Triphenylpyrylium).



M. Green*, R. J. Mercer, C. E. Morton, A. G. Orpen

Angew. Chem. 97 (1985) **422** ... 423

Synthese, Struktur und Reaktivität von η^3 -1-Azaallylmolybdän-Komplexen

B. Glaser, H. Nöth*

Angew. Chem. 97 (1985) **424** ... 425

9-Fluorenylidien-2,2,6,6-tetramethylpipridinoboran: ein Allen-Isoster mit zweifach koordiniertem Bor und B=C-Doppelbindung

L. B. Kool, M. D. Rausch*, H. G. Alt*, M. Herberhold, U. Thewalt, B. Wolf

Angew. Chem. 97 (1985) **425** ... 426

[Cp₂Ti(PMe₃)₂] – eine ergiebige Quelle für Titanocenderivate

C. Rücker*, H. Prinzbach

Angew. Chem. 97 (1985) **426** ... 427

(Z)-3,7-Bis(phenylsulfonyl)pentacyclo-[5.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}.0^{6,8}]octan, ein Octabisvalen-Derivat

G. Maier*, R. Emrich, H.-O. Kalinowski

Angew. Chem. 97 (1985) **427** ... 428

Karussell-Umlagerung im 1,2,3,4-Tetra-*tert*-butylhydroxycyclobutenium-Ion

D. Mani, H. Vahrenkamp*

Angew. Chem. 97 (1985) **428** ... 429

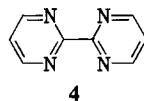
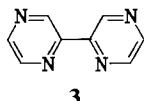
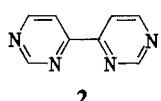
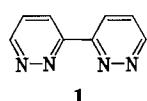
Cluster-Expansion mit Cp(CO)Rh-Fragmenten

J. McLoch, E. Steckhan*

Angew. Chem. 97 (1985) **429** ... 431

Elektronentransferkatalysierte Diels-Alder-Reaktionen elektronenreicher Dieneophile unter photochemischer Initiierung

Die höchste π -Acidität aller Bidiazine, die die Möglichkeit zur α -Diimin-Chelat-Koordination haben (**1-4**), weist nicht 2,2'-Bipyrazin **3**, sondern das komplexchemisch bisher nicht genutzte 4,4'-Bipyrimidin **2** auf. Dies folgt sowohl aus einer theoretischen Analyse als auch aus der Untersuchung entsprechender d⁶-Metall-Komplexe.

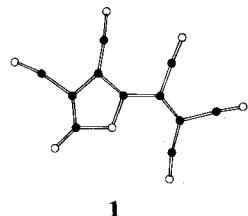


S. Ernst, W. Kaim*

Angew. Chem. 97 (1985) 431 ... 433

d⁶-Metall-Komplexe von 4,4'-Bipyrimidin, einem ambidenten Liganden mit hohem π -Acceptorvermögen

Der Mechanismus der Reduktion von Tetracyanethylen (TCNE) zum anionischen Dihydropyrrol-Derivat **1 mit Tris(2,2'-bipyridin)titan konnte geklärt werden. **1** entsteht durch Kondensation zweier TCNE-Moleküle. Die Röntgen-Strukturanalyse wurde an einem Ph₄As-Salz von **1** durchgeführt. O = N, ● = C.**

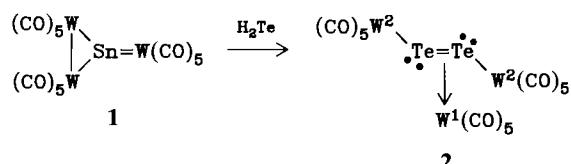


G. Dessy, V. Fares,
A. Flamini*, A. M. Giuliani

Angew. Chem. 97 (1985) 433 ... 434

Synthese eines neuen stabilen Carb-anions: 1,1,2-Tricyan-2-(3,4-dicyan-5-imino-2,5-dihydro-1H-pyrrol-2-yliden)-ethanid durch Reduktion von Tetracyanethylen mit Tris(2,2'-bipyridin)titan

Als Stannandiyli-Komplex ist die Verbindung **1 nach Mößbauer-Untersuchungen aufzufassen. Sie setzt sich mit H₂Te zu **2** um, in dem eine Te=Te-Einheit durch side-on- und end-on-Koordination an W(CO)₅-Gruppen stabilisiert ist.**



O. Scheidsteger, G. Huttner*,
K. Dehnicke, J. Pebler

Angew. Chem. 97 (1985) 434 ... 435

Umwandlung von $[(CO)_5W_3Sn]$ in $[(CO)_5W_3Te_2]$, eine Verbindung mit ungewöhnlich gebundenem Ditellur

* Korrespondenzautor

Neue Bücher

Immuno Enzyme Techniques in Cytochemistry
W. D. Kuhlmann

P. von Sengbusch
Angew. Chem. 97 (1985) 436

Chemistry and Technology of Water-Soluble Polymers
C. A. Finch

H.-H. Görtz,
J. Hartmann
Angew. Chem. 97 (1985) 436

Smectic Liquid Crystals. Textures and Structures
G. W. Gray, J. W. Goodby

H. Finkelmann
Angew. Chem. 97 (1985) 437

Natürliche Enzym-Inhibitoren
R. Vogel

L. Müller, E. Truscheit
Angew. Chem. 97 (1985) 437

Neue Geräte und Chemikalien A-134

Bezugsquellen A-143

Englische Fassungen aller Beiträge dieses Heftes erscheinen in der Mai-Ausgabe der Zeitschrift "ANGEWANDTE CHEMIE International Edition in English". Entsprechende Seitenzahlen können einer Konkordanz entnommen werden, die im Juni-Heft der deutschen Ausgabe abgedruckt ist.