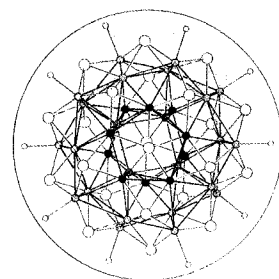


ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

97 (1985) 11

Die Titelseite zeigt die Struktur des Clusters $[\text{Ni}_{34}\text{Se}_{22}(\text{PPh}_3)_{10}]$ im Kristall. Schwarze, gestrichelte und gepunktete Kreise symbolisieren die verschiedenartig gebundenen Nickelatome; die dreißig Phenylgruppen sind weggelassen. Dieses erstaunliche Molekül mit 448 Valenzelektronen ist in 30% Ausbeute aus $[\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ und $\text{Se}(\text{SiMe}_3)_2$ in Toluol erhältlich. Es bildet schwarze Kristalle. Mehr darüber berichten D. Fenske et al. auf Seite 993 ff.



Aufsätze

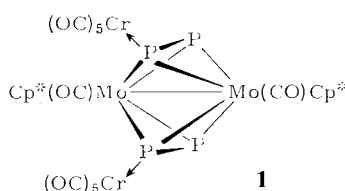
Arenkomplexe von Hauptgruppenmetallen galten lange Zeit als Raritäten. In systematischen Studien konnten jetzt Arenkomplexe von Ga^I , In^I und Tl^I synthetisiert und strukturell charakterisiert werden. Der neue Verbindungstyp ist unter anderem durch eine zentrische (η^6 -)Koordination des Metalls an das Aren gekennzeichnet; es existieren sowohl Mono- als auch (gewinkelte) Bis(aren)komplexe.

H. Schmidbaur*

Angew. Chem. 97 (1985) **893**...904

Arenkomplexe von einwertigem Gallium, Indium und Thallium

Die vielseitige Koordinationschemie von Verbindungen mit doppelt oder dreifach gebundenem P, As, Sb oder Bi ist faszinierend. Derartige Spezies können an Übergangsmetallfragmente als Donorliganden terminal, side-on, kanten- und/oder flächenüberbrückend koordiniert sein. Ein Beispiel ist der Komplex **1** ($\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$).



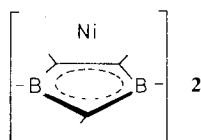
O. J. Scherer*

Angew. Chem. 97 (1985) **905**...924

Niederkoordinierte Phosphor-, Arsen-, Antimon- und Bismut-Mehrfachbindungssysteme als Komplexliganden

„Wolkenkratzermoleküle“ wie **1** mit mehreren Stockwerken – ja sogar halbleitende Polymere mit der Stapeleinheit **2** – lassen sich aus substituierten 2,3-Dihydro-1,3-diborolen („ C_3B_2 “) aufbauen. (**1** ist aus Platzgründen „liegend“ abgebildet.)

1 $\text{Cp}^* \text{Co} [\text{C}_3\text{B}_2 \text{Ni}]_3 \text{C}_3\text{B}_2 \text{Co} \text{Cp}^*$



W. Siebert*

Angew. Chem. 97 (1985) **924**...939

2,3-Dihydro-1,3-diborol-metall-Komplexe mit aktivierten C–H-Bindungen, Bausteine für viellagige Sandwichverbindungen

Wie wandern Ionen durch biologische Membranen, d.h. wie bewegen sie sich auf dem Niveau der lebenden Zelle? Um diese Frage zu beantworten, werden biologische Transportsysteme, in der Regel Proteine, in künstliche Membranen eingebaut, so daß sich ihre kinetischen Eigenschaften im Detail untersuchen lassen.

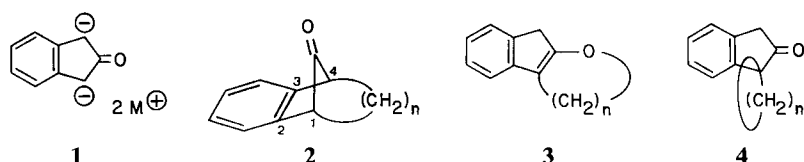
P. Läuger*

Angew. Chem. 97 (1985) **939**...959

Mechanismen des biologischen Ionentransports – Carrier, Kanäle und Pumpen in künstlichen Lipidmembranen

Zuschriften

Die Alkylierung des „Ketondianions“ 1 von 2-Indanon mit difunktionellen Elektrophilen kann zur Cyclisierung unter C,C- ($\rightarrow 2$) oder C,O-Alkylierung ($\rightarrow 3$ und/oder Doppelbindungsisomer) sowie zur Spiroanellierung ($\rightarrow 4$) führen; die Reaktion läßt sich steuern und eröffnet einen einfachen Zugang zu bicyclischen Ketonen wie 2. Deren Umsetzung mit Organometallverbindungen verläuft diastereoselektiv.

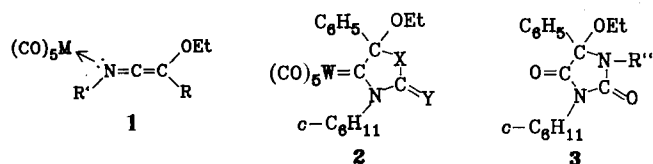


P. Baierweck, D. Hoell, K. Müllen*

Angew. Chem. 97 (1985) **959**...960

Neue bicyclische Ketone und die Stereochemie ihrer Reaktion mit Carbanionen

Die Azaallenkomplexe 1 (M = Cr, Mo, W) eignen sich hervorragend als Bausteine bei Heterocyclensynthesen. In [3 + 2]-Cycloadditionen reagieren sie mit Aldehyden, Isocyanaten oder Carbodiimiden zu Carbenkomplexen wie 2, aus denen das Carbonylmetall-Fragment oxidativ abgespalten werden kann, so daß die entsprechenden Fünfringheterocyclen entstehen. Aus dem Isocyanat-Addukt 2 (X = NR'', Y = O) z. B. ließ sich das Hydantoin 3 in hoher Ausbeute gewinnen.

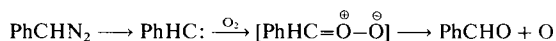


R. Aumann*, E. Kuckert, H. Heinen

Angew. Chem. 97 (1985) **960**...964

3-Aminoindole, Imidazolidine und Oxazolidine aus Isocyaniden und Carbenkomplexen durch metallinduzierte [4 + 2]- bzw. [3 + 2]-Cycloadditionen

Die thermische Erzeugung von Sauerstoffatomen ist in der Organischen Chemie sehr ungewöhnlich. Diese Reaktion konnte nun bei der Oxidation von Phenylcarben mit O₂ nachgewiesen werden. Das häufig als Zwischenstufe postulierte Carbonyloxid zerfällt selbst bei 8 K sehr schnell, wie die IR-spektroskopische Untersuchung der Titelreaktion in einer Argonmatrix bei tiefen Temperaturen ergab.

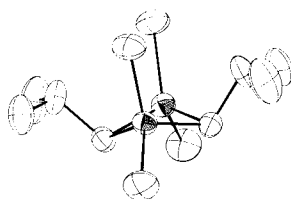


W. Sander*

Angew. Chem. 97 (1985) **964**...965

Reaktion von Phenylcarben mit Sauerstoff

Dimer im Festkörper und trimer in Lösung liegt das Gallan I₂Ga-S-*i*Pr vor, das aus Diiod(methylthio)gallan und 2-Propanthiol erhalten werden kann. Im Kristall weist der GaSGaS-Vierring einen Faltungswinkel von 143,3° auf.

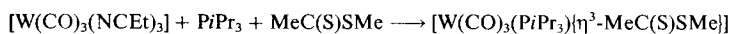


G. G. Hoffmann*, C. Burschka

Angew. Chem. 97 (1985) **965**...966

(I₂GaS-*i*-C₃H₇)₂, das erste „butterfly“-Molekül mit vierfach koordiniertem Gallium

Neuartige Komplexe mit Methylthioacetat als η³-Ligand wurden aus Nitrilkomplexen dargestellt und unter anderem durch Röntgen-Strukturanalyse von 1 charakterisiert. Die S-C-S-Gruppe des Liganden ist exakt planar und allylartig an das Metall gebunden. Elektrophiler Angriff am „Thion“-Schwefel führt zu Zweikernkomplexen oder η²-Dithiocarbenium-Derivaten.



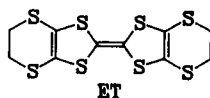
1

W. A. Schenk*, D. Rüb, C. Burschka

Angew. Chem. 97 (1985) **967**...968

Ein Dithioester als allylartiger 4e-Ligand

Die Konkurrenz ist hart! Gleichzeitig mit einer amerikanischen gelang einer Münchner Arbeitsgruppe ein neuer Supraleiter-Rekord: Ohne Druck, ohne nachträgliches Dotieren und ohne Tempern erreicht $\beta\text{-(ET)}_2\text{AuI}_2$ die bisher höchste Sprungtemperatur eines organischen Supraleiters. In der durch Elektrokristallisation hergestellten Verbindung bilden die ET-Radikalkationen Stapel mit neuartiger räumlicher Anordnung.

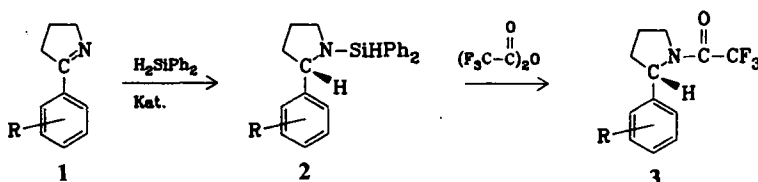


E. Amberger*, H. Fuchs, K. Polborn

Angew. Chem. 97 (1985) **968**...969

$\beta\text{-(ET)}_2\text{AuI}_2$, ein organischer Volumen-supraleiter mit $T_c = 3.2\text{ K}$ bei Normaldruck

Die asymmetrische Synthese von Pyrrolidinen gelingt mit mäßigen *ee*-Werten durch Rh-katalysierte Hydrosilylierung von Dihydropyrrolen wie **1**. Nach acylierender Aufarbeitung der primär entstehenden ($\leq 64\%$) Silylamine **2** können die Trifluoracetamide **3** in Ausbeuten zwischen 80 und 90% isoliert werden.



R. Becker, H. Brunner*, S. Mahboobi, W. Wiegrebbe*

Angew. Chem. 97 (1985) **969**...970

Enantioselektive Hydrosilylierung von prochiralen 3,4-Dihydro-2*H*-pyrrol-Derivaten

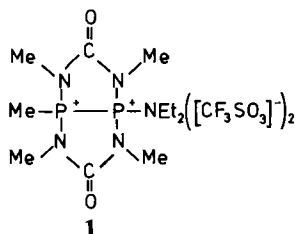
Als Alkaloid mit 16gliedrigem Bis-lactonring erwies sich der Inhaltsstoff Chaksin aus dem Samen der Pflanze *Cassia absus* (varn. Chaksa). Wiesner et al. hatten 1958 eine Struktur mit achtgliedrigem Lactonring vorgeschlagen. Während Elementaranalyse und NMR-Daten mit beiden Strukturen vereinbar sind, legte das Felddesorptionsmassenspektrum eine dimere Spezies nahe, wofür die Röntgen-Strukturanalyse schließlich den Beweis lieferte.

W. Voelter*, W. Winter, V. U. Ahmad, M. Usmanhani

Angew. Chem. 97 (1985) **970**...971

Strukturrevision und absolute Konfiguration von Chaksin

Keine signifikante Abweichung von der üblichen P-P-Bindungslänge wird in der Diphosphorverbindung **1** beobachtet, in der zwei Phosphoniumzentren unmittelbar benachbart sind. Vermutlich ist die positive Ladung auf die P- und die N-Atome delokalisiert.

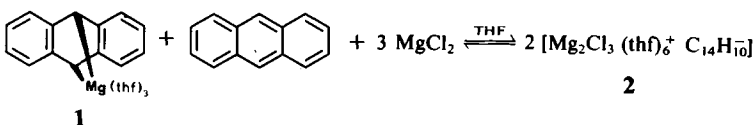


D. Schomburg, G. Bettermann, L. Ernst, R. Schmutzler*

Angew. Chem. 97 (1985) **971**...972

Herstellung und Struktur einer Diphosphorverbindung mit positiven Ladungen an den beiden aneinander gebundenen Phosphoratomen

Ein isoliertes Anthracen-Radikalanion liegt im kristallinen μ -Trichlorodimagnesium-6thf(1+)-anthracenid **2** vor. **2** kann aus Mg, Anthracen und MgCl_2 oder aus dem Mg-Komplex **1**, Anthracen und MgCl_2 , jeweils in Tetrahydrofuran (THF), erhalten werden.

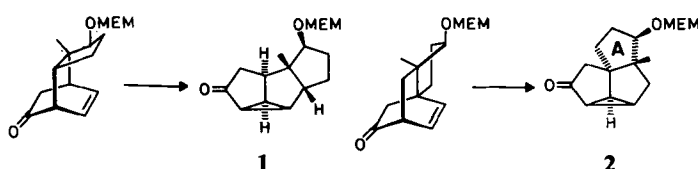


B. Bogdanović*, N. Janke, C. Krüger, R. Mynott, K. Schlichte, U. Westeppe

Angew. Chem. 97 (1985) **972**...974

Synthese und Struktur von 1,4-Dimethylantracenmagnesium-3thf und μ -Trichlorodimagnesium-6thf(1+)-anthracenid

Oxadi- π -methan-Umlagerungen sind die Schlüsselschritte einer Synthese der Titelverbindungen vom Typ **1** und **2**. Triquinane interessieren vor allem als Gerüste von Naturstoffen, z. B. Hirsuten und 5-Oxosilphiperfol-6-en.

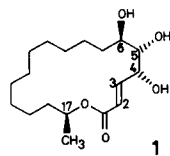


M. Demuth*, W. Hinsken

Angew. Chem. 97 (1985) **974**...976

Erweiterungen des Tricyclooctanon-Konzepts - einheitliches Prinzip zur Synthese von linear und angular anelierten Triquinanen

4R,5S,6R,17S – daß die Titelverbindung **1** diese absolute Konfiguration hat, wurde durch Kombination mehrerer Methoden ermittelt: Einkristall-Röntgen-Strukturanalyse von **1**, NOESY-NMR-Spektroskopie eines Derivats sowie Synthese eines Schlüsselbauprodukts und seines Enantiomers.

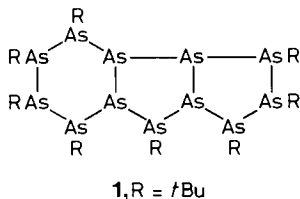


G. Quinkert*, N. Heim, J. W. Bats, H. Oschkinat, H. Kessler

Angew. Chem. 97 (1985) **985**...986

Die Struktur des Flechten-Makrolids (+)-Aspicilin

Als erstes Organoarsan mit zwölf As-Atomen konnte die Titelverbindung **1** aus $t\text{BuAsCl}_2$, AsCl_3 und Mg als hellgelber, lichtempfindlicher Feststoff erhalten werden. Die Gerüststruktur wurde durch ein ^1H -NMR- und ein Massenspektrum bewiesen. Beim Erwärmen in Lösung disproportioniert **1** in andere *tert*-Butylcycloarsane.

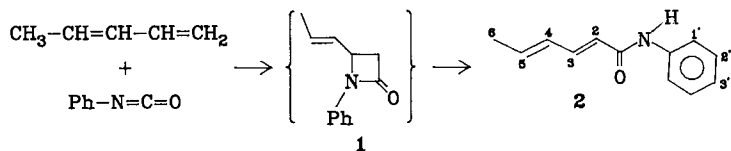


M. Baudler*, S. Wietfeldt-Haltenhoff

Angew. Chem. 97 (1985) **986**...987

$\text{As}_{12}t\text{Bu}_8$ – ein Tricyclo[6.4.0.0^{2,6}]dodecaarsan

Als erste metallinduzierte Synthese eines konjugierten Diencarbonsäure-Derivats gelang die Herstellung von **2** aus 1,3-Pentadien und Phenylisocyanat. Die Reaktion verläuft über die CC-Kupplung zu **1**, aus dem unmittelbar das Anilid **2** entsteht.

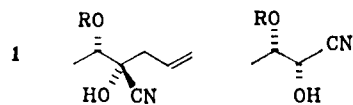


H. Hoberg*, E. Hernandez

Angew. Chem. 97 (1985) **987**...988

Nickel(0)-katalysierte Synthese von Sorbinsäureanilid aus 1,3-Pentadien und Phenylisocyanat

Tertiäre und sekundäre Alkoxy-cyanhydrine wie **1** bzw. **2** lassen sich in hoher Diastereomerenreinheit synthetisieren. Dazu werden Alkoxy-acylcyanide z. B. mit Allylsilanen bzw. Alkoxy-aldehyde mit Silylcyaniden umgesetzt, und zwar in Gegenwart von Chelatbildnern wie TiCl_4 , SnCl_4 oder ZnI_2 .

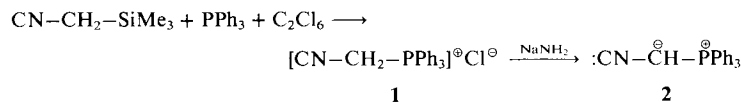


M. T. Reetz*, K. Kessler, A. Jung

Angew. Chem. 97 (1985) **989**...990

Chelat-kontrollierte stereoselektive Synthese von Cyanhydrinen

Strukturelemente von α -metallierten Isocyaniden und von Wittig-Reagentien vereinigt die neue Verbindung **2**. Sie ist ebenso wie ihre „Lagerform“ **1** außergewöhnlich reaktiv. Beispielsweise geht metallkoordiniertes **2** mit Heteroallen, Nitrilen, Acetylenen und Olefinen [3 + 2]-Cycloadditionen zu Metall-C-gebundenen fünfgliedrigen Heterocyclen ein.

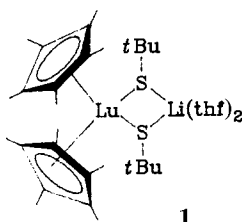


G. Zinner, W. P. Fehlhammer*

Angew. Chem. 97 (1985) **990**...991

Isocyanmethylen-triphenylphosphoran

Ein gefalteter $\text{Lu}(\mu\text{-S})_2\text{Li}$ -Vierring liegt im Komplex **1** vor, in dem ein hartes Metall der Lanthanoidenreihe von einem Liganden komplexiert ist, der über das weiche Element Schwefel an das Metall gebunden ist. Die Synthese von **1** gelingt durch Umsetzung des $(\mu\text{-CH}_3)_2$ -Analogons mit $t\text{BuSH}$.



H. Schumann*, I. Albrecht, E. Hahn

Angew. Chem. 97 (1985) **991**...993

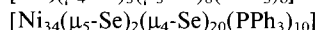
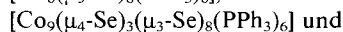
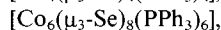
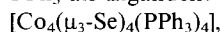
Ein neuer Weg zu Pentamethylcyclopentadienyllutetiumalkoholaten und -thiolaten

Vier neue Cluster aus Co oder Ni, Se und PPh₃ wurden in guten Ausbeuten aus [MCl₂(PPh₃)₂] und Se(SiMe₃)₂ in Toluol erhalten und strukturell aufgeklärt. Bei allen vier Clustern ist der eigentliche Kern von einer Hülle aus Phenylgruppen umgeben. Die Summenformeln gehen aus der Überschrift hervor; die Struktur des Nickelkomplexes ist auf der Titelseite dieses Heftes zu finden. Bei den vier Komplexen handelt es sich um 60e-, 98e-, 137e- und 448e-Spezies. – Die länger bekannte analoge Reaktion mit S(SiMe₃)₂ ergab andersartige Produkte.

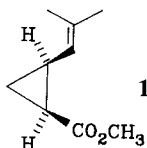
D. Fenske*, J. Ohmer, J. Hachgenei

Angew. Chem. 97 (1985) **993**...995

Neue Co- und Ni-Cluster mit Se und PPh₃ als Liganden:



Die insektizide Wirkung von Pyrethroiden hängt stark von ihrer Konfiguration ab. Eine neue Synthese der hochwirksamen Titelverbindungen **1** und *ent*-**1** kommt ohne Racemat- und Diastereomerentrennungen und ohne mikrobiologische und enzymatische Reaktionen aus.

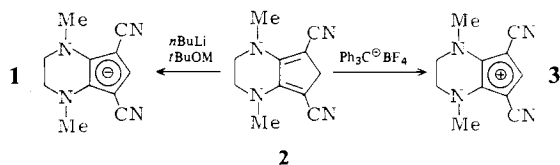


M. Franck-Neumann*, M. Sedrati, J.-P. Vigneron, V. Bloy

Angew. Chem. 97 (1985) **995**...996

Stereo- und enantioselektive Synthese der beiden *cis*-Chrysanthemumsäure-methylester in hoher optischer Reinheit

Ein Cyclopentadienyl-Anion 1 – formal aromatisch – und ein Cyclopentadienyl-Kation 3 – formal antiaromatisch – lassen sich aus dem donor-acceptor-substituierten Cyclopentadien **2** erzeugen. **1** und **3** (als K⁺- bzw. BF₄[–]-Salz) sind ähnlich stabil und interessieren unter anderem im Hinblick auf die Synthese von Farbstoffen und organischen Metallen (über neue Fulvene und Fulvalene).

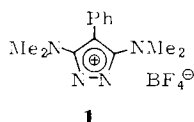


R. Gompper*, T. Geßner

Angew. Chem. 97 (1985) **996**...998

Donor-acceptor-substituierte Anionen und Kationen im Cyclopentadienyl-System

Als neues stabiles Ringsystem mit 4π-Elektronen – formal somit antiaromatisch – kann das Kation im Pyrazolyliumsalz **1** angesehen werden. Es wurde aus dem entsprechenden 1-unsubstituierten Pyrazol durch Oxidation mit NO⁺BF₄[–] hergestellt.

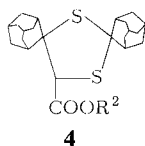
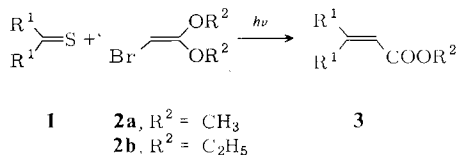


R. Gompper*, R. Guggenberger, R. Zentgraf

Angew. Chem. 97 (1985) **998**...999

Dimethylamino-pyrazole und -pyrazolyliumsalze

Acrylsäureester 3 statt der erwarteten Thietane entstehen bei der Reaktion der n,π*-angeregten aromatischen Thione **1** mit den Bromketenacetalen **2**. Adamantanthion ergibt mit **2** dagegen die 1,3-Dithiolane **4**. Thiocarbonylylide werden in beiden Fällen als Zwischenstufen diskutiert.

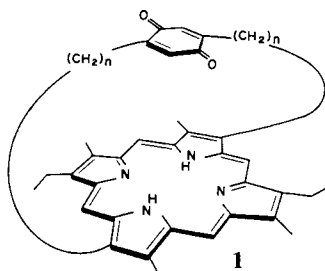


P. H. J. Ooms*, W. Hartmann

Angew. Chem. 97 (1985) **999**...1000

Photoreaktion von Thionen mit Bromketenacetalen

Modellverbindungen für die lichtinduzierte Ladungstrennung bei der Photosynthese sind die Titelverbindungen **1** (n = 5, 6). Bei ihrer Herstellung aus Pyrrol- und Benzol-Derivaten wurde der Porphyrinring erst im letzten Schritt geschlossen. Der Syntheseweg sollte auch den Aufbau von Analoga mit noch kürzeren verbrückenden Ketten ermöglichen.



B. Morgan, D. Dolphin*

Angew. Chem. 97 (1985) **1000**...1002

Synthese von doppelt penta- oder hexamethylenverbrückten Porphyrin-*p*-Benzoquinon-Verbindungen

Neue Bücher

Gene und Klone.

Eine Einführung in die Gentechnologie

E.-L. Winnacker

W. Doerfler

Angew. Chem. 97 (1985) **1002**

Comprehensive Heterocyclic Chemistry. The Structure, Reactions, Synthesis and Uses of Heterocyclic Compounds

A. R. Katritzky, C. W. Rees

E. Schaumann

Angew. Chem. 97 (1985) **1003**

Practical Analytical Electron Microscopy in Materials Science

D. B. Williams

L. Reimer

Angew. Chem. 97 (1985) **1004**

Reactive Molecules. The Neutral Reactive Intermediates in Organic Chemistry

C. Wenstrup

J. Michl

Angew. Chem. 97 (1985) **1005**

¹³C-NMR-Spektroskopie

H.-O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun

W. von Philipsborn

Angew. Chem. 97 (1985) **1005**

Neue Geräte und Chemikalien A-320

Bezugsquellen A-331

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

ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

Kuratorium:

J. Thesing, K. H. Büchel, K. Decker, B. Franck,
H. Harnisch, H. Pommer, C. Rüchardt, H. Schmidbaur,
H. G. von Schnering, D. Seebach, G. Tölg, G. Wegner,
A. Weiss, E.-L. Winnacker

Redaktion:

P. Göllitz, G. Kruse, C. Tomuschat
Pappelallee 3, D-6940 Weinheim
Tel. (06201) 602315
Telex 465516 vchwh d, Telefax (06201) 602328

Verlag und Anzeigenabteilung:

VCH Verlagsgesellschaft mbH
Postfach 1260/1280, D-6940 Weinheim
Tel. (06201) 602-0
Telex 465516 vchwh d, Telefax (06201) 602328

Erscheinungsweise: Monatlich.

Bestellungen richten Sie bitte an Ihre Buchhandlung oder unmittelbar an den Verlag.

Adressenänderungen und Reklamationen teilen Sie bitte, je nach Weg, auf dem Sie die Zeitschrift beziehen, Ihrer Buchhandlung oder dem Verlag umgehend mit.

Buchbesprechungen: Die Redaktion behält sich bei der Besprechung von Büchern, die unverlangt zur Rezension eingehen, eine Auswahl vor. Nicht rezensierte Bücher werden nicht zurückgesandt.

Bezugspreise (Preise für 1986 in Klammern):

Jahresbezugspreis DM 453.00 (520.00)
Einzelheft DM 39.00 (48.00)

Für Mitglieder der Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh):

Institutionelle Mitglieder DM 348.00 (365.00)
Ordentliche persönliche Mitglieder DM 220.00 (232.00)
Studentische Mitglieder DM 87.00 (94.00)

In allen Preisen ist die Mehrwertsteuer enthalten. Versandkosten werden zuzüglich berechnet.

GDCh-Mitglieder können die Zeitschrift nur direkt vom Verlag beziehen.

Lieferung: Im Gebiet der Bundesrepublik Deutschland durch Postzeitungsvertrieb oder durch den Sortimentsbuchhandel, nach dem Ausland direkt unter Kreuzband oder ebenfalls durch den Sortimentsbuchhandel. Lieferung erfolgt auf Rechnung und Gefahr des Empfängers. Gerichtsstand und Erfüllungsort: Weinheim.

Abbestellungen sind nur zum Ende eines Kalenderjahres möglich und müssen spätestens 3 Monate vor diesem Termin beim Verlag eingegangen sein.

For the USA and Canada: Published monthly by VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, Federal Republic of Germany. Airfreighted and mailed by Publications Expediting Inc., 200 Meacham Avenue, Elmont NY 11003. Second-class postage paid at Jamaica NY 11431. Annual subscription price: US \$ 299.00 including postage and handling charges; reduced rate for individual members of the American Chemical Society on request. Subscribers should place their orders through VCH Publishers, Inc., 303 N.W. 12th Avenue, Deerfield Beach FL 33442-1705; Telex 510101104 VCH PUB; Phone (305) 428-5566. - Printed in the Federal Republic of Germany.
U.S. Postmaster: Send address changes to VCH Publishers, Inc., 303 N.W. 12th Avenue, Deerfield Beach FL 33442-1705.