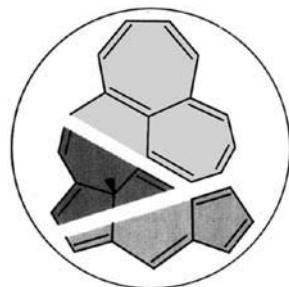


ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

98 (1986) 7

Die Titelseite zeigt Teilstücke eines Puzzles von Substrukturen neuartiger, cyclisch konjugierter $[4n]\pi$ -Elektronensysteme. Die Fragmente sind in den Farben der Lösungen der zugehörigen „Antiaromatene“ dargestellt. Pleiaheptalen (gelb) ist das erste *peri*-anellierte $[4n]\pi$ -Elektronensystem ohne aromatische Teilstrukturen. 9b-Methyl-9bH-benz[cd]azulen (blau), ein tricyclisches [12]Annulen, hat einen nahezu planaren Perimeter und zeigt ausgeprägte Paratropie. Im Gegensatz dazu weist 1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-s-indacen (rot-fluoreszierend), ein ebenes anelliertes 12 π -Elektronensystem, bei weitgehender Delokalisierung einen nur geringen paratropen Ringstromeffekt auf. Mehr über diese neuen Verbindungen berichten K. Hafner et al. auf Seite 646 ff.



Aufsätze

Wie schafft es der gesunde Organismus, den Cholesterinstoffwechsel zu regulieren? Die Antwort auf diese Frage brachten unter anderem Untersuchungen an Patienten mit genetisch bedingter, familiärer Hypercholesterinämie. Michael S. Brown und Joseph L. Goldstein erkannten dabei die Schlüsselrolle des Rezeptors für das Cholesterin-Transportprotein LDL. Der Rezeptor ist ein gut charakterisiertes Protein; sein Studium führte zum Verständnis der Endozytose und des Rundwegs, auf dem die Rezeptoren in die Zelle gelangen und sie wieder verlassen. Genetische Defekte in den LDL-Rezeptoren bewirken eine Akkumulation von Cholesterin im Plasma und vorzeitige Arteriosklerose.

Der heutige Siegeszug der Röntgen-Strukturanalyse beruht zum großen Teil auf der Entwicklung der „Direkten Methoden“ durch Herbert Hauptman und Jerome Karle. Früher wurde allgemein angenommen, daß es unmöglich sei, aus dem Beugungsmuster eines Kristalls direkt seine Struktur zu bestimmen, denn ein normales Beugungsexperiment liefert nur Amplituden, aber keine Phasen der Beugungsmaxima. Dieses Phasenproblem wurde in mehreren Schritten gelöst. Zunächst erkannte man, daß die benötigte Information durchaus in den gemessenen Intensitäten enthalten ist, dann wurden grundlegende mathematische Formeln entwickelt, und schließlich entstanden praktische Verfahren zur Strukturbestimmung – Strategien, die die mathematischen Beziehungen mit den experimentellen Daten korrelieren.

M. S. Brown*, J. L. Goldstein*

Angew. Chem. 98 (1986) 579 ... 599

Ein Rezeptor-vermittelter Stoffwechselweg für die Cholesterin-Homöostase (Nobel-Vortrag)

H. Hauptman*

Angew. Chem. 98 (1986) 600 ... 610

Direkte Methoden und anomale Dispersion (Nobel-Vortrag)

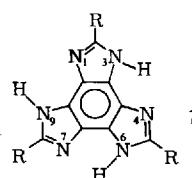
J. Karle*

Angew. Chem. 98 (1986) 611 ... 626

Die Gewinnung von Phaseninformation aus Intensitätsdaten (Nobel-Vortrag)

Zuschriften

Eine dreifache Imidazol-Ringschlußreaktion zum tetracyclischen Heterocyclus **1** gelingt bei der Umsetzung von Carbonsäuren mit Benzolhexamin, das durch Hydrierung von 2,4,6-Trinitro-1,3,5-benzoltriamin leicht darstellbar ist. Nach einer Röntgen-Strukturanalyse hat **1**, R=C₅H₁₁, im Kristall Schalenform.

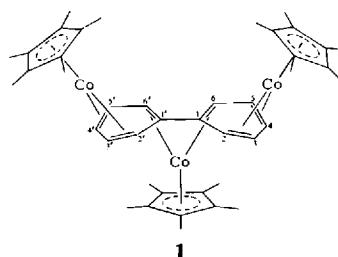


B. Kohne, K. Praefcke*,
T. Derz, T. Gondro, F. Frolow

Angew. Chem. 98 (1986) 627 ... 628

Benzotri(imidazol) – ein neues Ringsystem aus Benzolhexamin

Nicht wie ein aromatisches System mit sechs konjugierten Doppelbindungen, sondern wie eine Verbindung mit drei isolierten Dieneinheiten verhält sich der Biphenyl-Ligand in der Titelverbindung **1**. Sie entsteht in Form schwarzer Kristalle bei der Umsetzung von [(C₅Me₅CoCl)₂] mit PhLi. Der Strukturvorschlag basiert auf NMR-spektroskopischen Befunden.

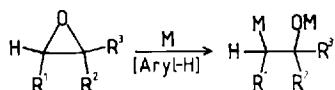


H. Lehmkuhl*, H. Nehl,
R. Benn, R. Mynott

Angew. Chem. 98 (1986) 628 ... 629

[(η⁵-C₅Me₅Co)₃C₁₂H₁₀] – ein Komplex des Biphenyls mit Kekulé-Struktur

β-metallierte Alkoholate sind nützliche Synthesewischenstufen. Die bisher schwer zugänglichen Spezies entstehen bei der Umsetzung von Epoxiden mit Alkalimetall- oder Magnesiumsalzen der Radikal anionen von Naphthalin oder Biphenyl. Bei unsymmetrisch substituierten Epoxiden wird eine ausgeprägte Regioselektivität der Ringöffnung gefunden, deren Orientierung von der Art der Substituenten abhängt.

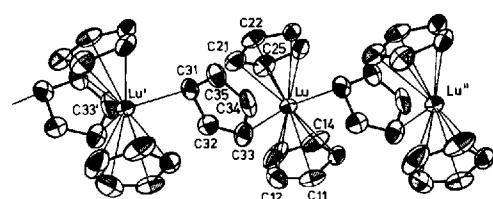


E. Bartmann*

Angew. Chem. 98 (1986) 629 ... 631

Metallorganische Verbindungen aus Epoxiden

Nicht der Struktur eines Lanthanoid(III)-Homologen gleicht die von Cp₃Lu (Cp=C₅H₅), sondern der der entsprechenden Sc-Verbindung. Dies unterstützt die alte Forderung, nicht La, sondern Lu in die Gruppe 3A (Sc, Y ...) des Periodensystems aufzunehmen.

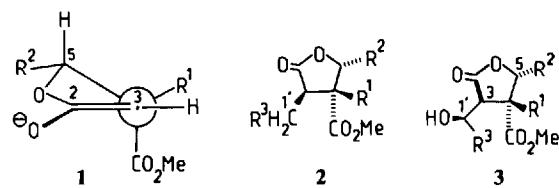


S. H. Eggers, H. Schultze, J. Kopf,
R. D. Fischer*

Angew. Chem. 98 (1986) 631 ... 632

Isomorphie von Tris(cyclopentadienyl)-lutetium(III) und -scandium(III), eine unvermutete Folge der Lanthanoidenkontraktion

Rein sterisch und nicht stereoelektronisch wird die Addition von Elektrophilen an Paraconsäureester-Enolate gesteuert. Dies überraschende Ergebnis wurde bei der Umsetzung der Enolate **1** mit Alkylhalogeniden und Aldehyden gefunden, wobei die Addukte **2** bzw. **3** stereoselektiv in guten Ausbeuten entstehen. R¹, R², R³=Alkyl, Aryl.

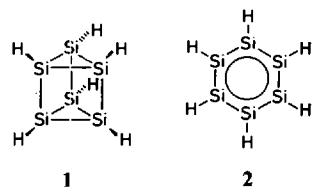


J. Mulzer*, A. Chucholowski

Angew. Chem. 98 (1986) 632 ... 634

Stereokontrollierte Synthese von Paraconsäureestern aus β-Lactonen; zur Stereochemie elektrophiler Additionen an endocyclische Paraconsäureester-Enolate

Nein! Die Berechnungen der relativen Stabilitäten von Si_6H_6 -Isomeren ergeben ein völlig anderes Bild als man es von der Kohlenstoffchemie her gewohnt ist. Hexasilaprisman **1** ist deutlich stabiler als Hexasilabenzen **2**, obwohl die Resonanzenergie des π -Elektronensystems von **2** nur um 30% geringer ist als die von Benzol.

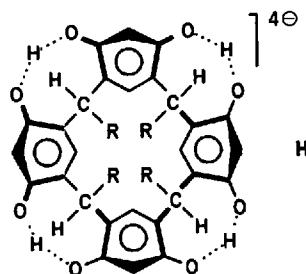


A. Sax, R. Janoschek*

Angew. Chem. 98 (1986) **634** ... 635

Si_6H_6 : Ist die aromatische Struktur die stabilste?

Die seit langem bekannte Kondensation von Resorcin mit Acetaldehyd ergibt das Tetraphenolat **H** ($\text{R}=\text{CH}_3$). Diese napfförmige Wirtverbindung zeichnet sich durch cyclische Wasserstoffbrücken und delokalisierte negative Ladung aus, was zu einer hohen Symmetrie und Stabilität und zu den höchsten bisher bekannten Bindungskonstanten für Methylammonium-Ionen vom Cholintyp und ähnlichen Derivaten führt.

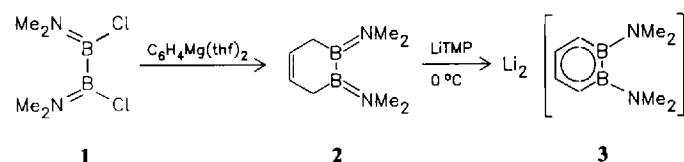


H.-J. Schneider*, D. Güttes,
U. Schneider

Angew. Chem. 98 (1986) **635** ... 636

Ein makrocyclisches Polyphenolat als Rezeptoranalogon für Cholin und verwandte Ammoniumverbindungen

1,2-Bis(dimethylamino)-1,2-diboratabenzol lässt sich als gut kristallisierendes **Li(tmeda)-Salz** isolieren und strukturell charakterisieren. Aus dem Diboran(4) **1** wird das 1,2-Dibora-4-cyclohexen-Derivat **2** gewonnen, das mit Lithium-tetramethylpiperidid (LiTMP) zu **3** umgesetzt wird. Das Anion von **3** hat vorzügliche Ligandeneigenschaften und konnte in Ru-Sandwich- und Rh-Tripeldeckerkomplexe eingebaut werden.

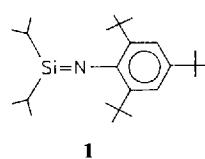


G. E. Herberich*, B. Heßner,
M. Hostalek

Angew. Chem. 98 (1986) **637** ... 638

Ein 1,2-Diboratabenzol: Lithiumsalz und Übergangsmetallkomplexe

Wieder einmal waren es sperrige Substituenten, die die Synthese einer stabilen Verbindung mit einer der fast schon zu Makulatur gewordenen Doppelbindungsregel widersprechenden Einheit ermöglichten. Das Silaimin **1**, durch thermische LiCl-Abspaltung synthetisiert, ist eine unzersetzte bei 97–99 °C schmelzende, orangefarbene, kristalline Verbindung.

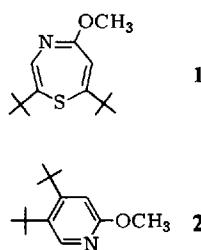


M. Hesse, U. Klingebiel*

Angew. Chem. 98 (1986) **638** ... 639

Diisopropyl-(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl-imino)silan – ein sehr stabiles, freies Silaimin

Zwei *tert*-Butylgruppen in Nachbarstellung zum Schwefelatom verhindern in der Titelverbindung **1** die Schwefeleliminierung unter Ringverengung. **1** kann in einer mehrstufigen Reaktion, an der eine Beckmann-Umlagerung und eine Pummerer-Reaktion beteiligt sind, erhalten werden. Erhitzen von **1** in Benzol in Gegenwart von PPh_3 führt unter Ringverengung zum Pyridin **2**.

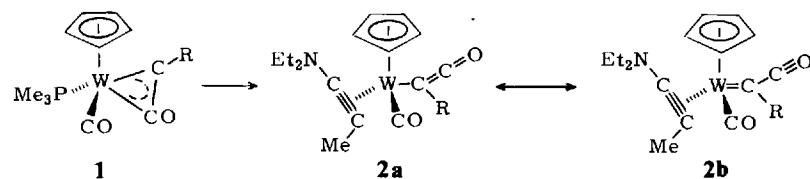


K. Yamamoto, S. Yamazaki, H. Osedo,
I. Murata*

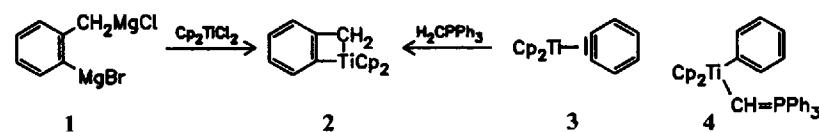
Angew. Chem. 98 (1986) **639** ... 640

Ein stabiles, monocyclisches 1,4-Thiazepin – Synthese und Charakterisierung von 2,7-Di-*tert*-butyl-5-methoxy-1,4-thiazepin

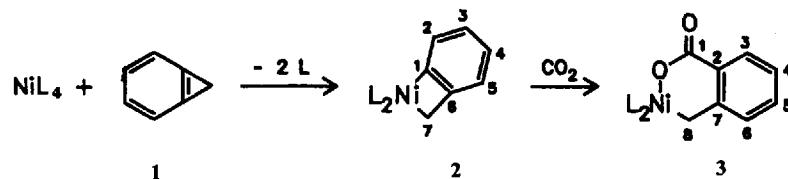
Acetylenliganden können nicht nur als 2e- und 4e-Donoren fungieren, dies sind lediglich Grenzfälle, wie die Charakterisierung des η^1 -Ketenylwolframkomplexes **2** ergab, der durch zwei mesomere Grenzstrukturen (**2a**, **b**) beschrieben werden muß. **2** wurde in Form roter Kristalle bei der Umsetzung von **1** mit 1-Diethylamino-1-propin erhalten ($R = p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Me}$).



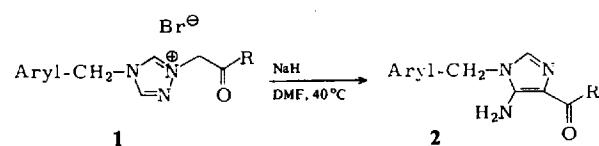
Zwei Wege führen zum Ziel: Die Titelverbindung **2** entsteht sowohl bei der Umsetzung des doppelten Grignard-Reagens **1** mit Titanocendichlorid als auch bei der Reaktion von $\text{H}_2\text{C}=\text{PPh}_3$ mit thermisch erzeugtem (Arin)titanothen **3**. Auf dem zweiten Weg entsteht auch das (Phenyltitanothen)ylid **4**.



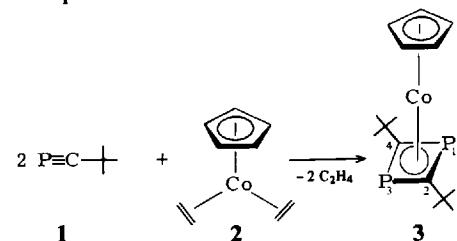
Ein neuartiger und variationsreicher Zugang zu Metallacyclobutabenzol-Verbindungen wurde mit der Titelreaktion gefunden. Die Produkte **2** konnten sowohl spektroskopisch als auch durch ihre Reaktivität charakterisiert werden. So führte für $\text{L} = n\text{Bu}_3\text{P}$ die Umsetzung mit CO_2 unter Ringerweiterung zu **3**, dessen Hydrolyseprodukt als *o*-Methylbenzoësäure identifiziert wurde.



Einstufig lassen sich mit brauchbaren Ausbeuten die 4-Acyl-5-aminoimidazole **2** aus entsprechenden Triazoliumsalzen **1** synthetisieren. Sechs Beispiele ($\text{R} = t\text{Bu}$ oder $2,4\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3$, Aryl = *p*-F-, Cl-, Br-, $\text{CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4$, $3,4\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3$) demonstrieren die Anwendbarkeit der Reaktion (DMF = Dimethylformamid).



Das erste Diphosphacyclobutadien mit dreibindigem Phosphor konnte durch Dimerisierung des Phosphaalkins **1** in Gegenwart des Cobaltkomplexes **2** als cobaltkomplexierte Verbindung **3** stabilisiert werden. Ist **2** im Überschuß vorhanden, so entstehen durch Koordination des Fragments $[(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Co}]$ an die P-Atome von **3** auch zwei- und dreikernige Cobaltkomplexe.



F. R. Kreißl*, G. Reber, G. Müller

Angew. Chem. 98 (1986) 640 ... 641

Variables Elektronendonorvermögen von Alkinliganden – Synthese und Struktur von Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(η^2 -1-diethylamino-1-propin)(η^1 -*p*-methylphenylketenyl)wolfram

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 ... 643

Metallacyclische Vierringsysteme: Zwei unabhängige Wege zu Bis(cyclopentadienyl)titanacyclobutabenzol

R. Neidlein*, A. Rufińska, H. Schwager, G. Wilke*

Angew. Chem. 98 (1986) 643 ... 644

Nickelacyclobutabenzol-Verbindungen durch oxidative Addition von Cyclopropanbenzol an Nickel(0)-Verbindungen

C. N. Rentzea*

Angew. Chem. 98 (1986) 644 ... 645

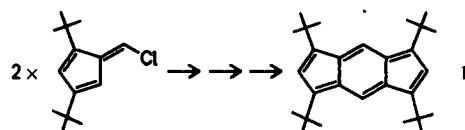
Umlagerung von 4*H*-1,2,4-Triazoliumsalzen zu 4-Acyl-5-aminoimidazolen

P. Binger*, R. Milczarek, R. Mynott, M. Regitz, W. Rösch

Angew. Chem. 98 (1986) 645 ... 646

1,3-Diphosphacyclobutadien-cobalt(1)-Komplexe aus Phosphaalkinen

Um den Substituenteneinfluß auf den Bindungszustand des 12π -Perimeters von *s*-Indacen zu prüfen, wurde ein Tetraalkylderivat, die Titelverbindung 1, synthetisiert. 1, rote Nadeln, ist schwach paratrop. Kristallstrukturanalyse und NMR-Untersuchungen weisen auf ein delokalisiertes oder ein lokalisiertes π -Elektronensystem mit nur kleiner Energiebarriere zwischen den π -Bindungsisomeren hin.

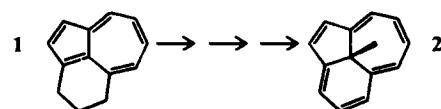


K. Hafner*, B. Stowasser,
H.-P. Krimmer, S. Fischer,
M. C. Böhm, H. J. Lindner

Angew. Chem. 98 (1986) 646 ... 648

Synthese und Eigenschaften von 1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-*s*-indacen

Als erstes tricyclisches [12]Annulen mit unsubstituiertem Perimeter konnte der blaue Kohlenwasserstoff 2 aus dem Azulenderivat 1 dargestellt werden. 2 erwies sich als antiaromatices 12π -Elektronensystem par excellence.

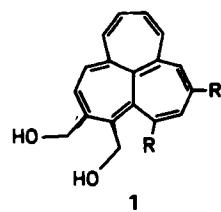


K. Hafner*, V. Kühn

Angew. Chem. 98 (1986) 648 ... 650

9b-Methyl-9bH-benz[cd]azulen - ein neues antiaromatices 12π -Elektronensystem

Das erste *peri*-anellierte $[4n]\pi$ -Elektronensystem ohne aromatische Teilstruktur ist Cyclohepta[ef]heptalen (Pleiaheptalen). Zu seinen jetzt synthetisierten Derivaten gehört 1, R = Me, das ausschließlich mit der angegebenen Doppelbindungsverteilung entsteht. In Lösung stellt sich ein Gleichgewicht mit einem π -Bindungsisomer ein.



K. Hafner*, G. L. Knaup,
H. J. Lindner

Angew. Chem. 98 (1986) 650 ... 652

Synthese und dynamische Eigenschaften substituierter Cyclohepta[ef]heptalene

Donor-Acceptor-Komplexe von f-Block-Elementen mit neutralem π -Liganden gibt es erst wenige. Durch eine modifizierte Friedel-Crafts-Reaktion gelang jetzt die Synthese des dreikernigen U^{III}-Titelkomplexes aus UCl₄, AlCl₃, C₆Me₆ und Aluminium. Jedes U-Atom ist pentagonal-bipyramidal von sechs Cl-Atomen und C₆Me₆ koordiniert.

F. A. Cotton*, W. Schwotzer,
C. Q. Simpson II

Angew. Chem. 98 (1986) 652 ... 654

[U₃(μ^3 -Cl)₂(μ^2 -Cl)₃(μ^1 , η^2 -AlCl₄)₃(η^6 -C₆Me₆)₃][AlCl₄] - ein dreikerner U^{III}-Arenkomplex

G. Arrhenius*, A. G. Cairns-Smith*,
H. Hartman*, S. L. Miller*,
L. E. Orgel*

Angew. Chem. 98 (1986) 654

Bemerkungen zum Aufsatz „Replikation und Evolution in anorganischen Systemen“ von Armin Weiss

* Korrespondenzautor

Neue Bücher

Opportunities in Chemistry

Committee to Survey Opportunities in the Chemical Sciences

J. Thesing

Angew. Chem. 98 (1986) **655**

Asymmetric Synthesis

J. D. Morrison

H. B. Kagan

Angew. Chem. 98 (1986) **655**

Justus von Liebig und August Wilhelm Hofmann in ihren Briefen (1871-1873)

W. H. Brock

R. Grashey

Angew. Chem. 98 (1986) **658**

Neue Geräte und Chemikalien A-206

Bezugsquellen A-211

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

ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

Kuratorium:

J. Thesing, K. Decker, H. Dörfel, H. Harnisch,
H. Paulsen, C. Rüchardt, H. Rudolph, H. Schmidbaur,
H. G. von Schnering, D. Seebach, G. Tölg, G. Wegner,
A. Weiss, E.-L. Winnacker

Redaktion:

P. Gölitz, G. Kruse mit E. Schweikart
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:

Jahresbezugspreis DM 520.00

Einzelheft DM 48.00

Für Mitglieder der Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh):

Institutionelle Mitglieder DM 365.00

Ordentliche persönliche Mitglieder DM 232.00

Studentische Mitglieder DM 94.00

In allen Preisen ist die gesetzliche 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 5101011104 VCHPUB; 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.