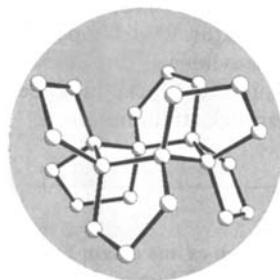


ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

99 (1987) 2

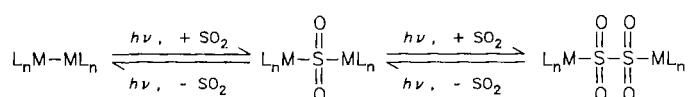
Das Titelbild zeigt ein äußerst ungewöhnliches Cyclohexan-Derivat. Im [6.5]Coronan sind jeweils zwei benachbarte C-Atome des Sechsringes durch $-(\text{CH}_2)_3$ -Brücken verbunden; dadurch entstehen sechs zusätzliche Ringe. Das ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung ist nur mit einer schnell invertierenden Spezies mit all-cis-Konformation zu vereinbaren. Tieftemperaturspektren sowie Kraftfeldrechnungen an einem Analogon, das nur fünf zusätzliche Ringe enthält, deuten auf eine abgeflachte Sesselkonformation für den mittleren Ring. Mehr darüber berichten *L. Fitjer et al.* auf Seite 135 ff.



Aufsätze

Der Weg zur Anerkennung der Polymerwissenschaft als eigenständige Disziplin war so mühsam, so langwierig und von so schwerwiegenden Mißverständnissen geprägt, daß er angesichts der heutigen Bedeutung der Kunststoffe und Kunstofffasern kaum vorstellbar ist. Der Essay beginnt mit den ersten echten Polymerexperimenten zu Anfang des vorigen Jahrhunderts und endet mit der Etablierung des Polymerbegriffs vor etwa fünfzig Jahren.

SO₂, SO₃, SO, S₂O, S₂O₂ – alle diese Schwefeloxide werden von Übergangsmetallen gebunden; die drei letztgenannten sind überhaupt nur als Metallkomplexe beständig. Auch in diesen Fällen bestätigt sich die Regel, daß stabile Spezies durch die Bindung an Metalle zu neuartigen Reaktionen aktiviert und instabile Spezies stabilisiert werden können.



Wertvolle Informationen über Ladungsdichteveilteilungen sind durch das Studium von Kernquadrupol-Wechselwirkungen erhältlich. Während NMR- und Mößbauer-Spektroskopie zu Routineverfahren in der Chemie geworden sind, gilt dies für die zeitaufgelöste Spektroskopie der gestörten γ - γ -Winkelkorrelation (TDPAC-Spektroskopie) nicht. Dabei ist diese Technik für Anwendungen in der Chemie (z. B. vergleichendes Studium der Bindungsverhältnisse von Komplexen im Festkörper, in Lösung oder in der Schmelze), der Materialforschung (z. B. Untersuchung von Katalysatoroberflächen) und der Molekularbiologie (z. B. Studium der Dynamik von Biomolekülen) hervorragend geeignet.

H. Morawetz*

Angew. Chem. 99 (1987) 95 ... 100

Schwierigkeiten bei der Durchsetzung des Polymerbegriffs – ein Essay

W. A. Schenk*

Angew. Chem. 99 (1987) 101 ... 112

Schwefeloxide als Liganden in Koordinationsverbindungen

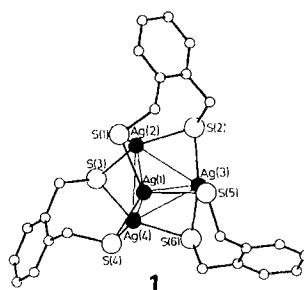
A. Lerf*, T. Butz

Angew. Chem. 99 (1987) 113 ... 130

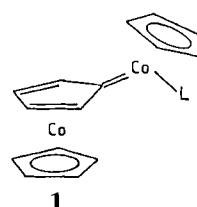
Kernquadrupol-Wechselwirkung und zeitaufgelöste Spektroskopie der gestörten γ - γ -Winkelkorrelation: Anwendungen in Chemie, Materialforschung und biophysikalischer Chemie [Neue analytische Methoden (31)]

Zuschriften

Der erste Silberkomplex mit $[M_4S_6]$ -Einheit, das Anion **1**, konnte erst jetzt synthetisiert werden; für Cu^+ -Komplexe mit dieser Einheit gibt es zahlreiche Beispiele. Der $[Ag_4S_6]$ -Käfig besteht – idealisiert – aus einem S_6 -Oktaeder mit Ag_4 -Tetraeder, das so angeordnet ist, daß die Oktaederflächen abwechselnd mit Ag -Atomen besetzt sind. Im Bild rechts sind die Ag -Atome schwarz markiert.



Ist der Brückenligand Cyclopentadienyliden in **1 als η^4, η^1 - (Dien/Carben) oder η^5, η^1 -koordiniert (Ylid) zu betrachten?** Kristallstrukturdaten favorisieren die Dien-Carben-Struktur. Die Umpolung von Cyclopentadienyliden durch die Komplexierung dürfte auf die Blockierung der Dien- π^* -Orbitale zurückzuführen sein. $L = PMe_3$.



Als ob es aus einem Fulven- und einem Dien-Teil bestünde, verhält sich Azulen als Ligand im einkernigen Komplex (Azulen)(benzol)molybdän **1** und in den daraus mit $[(H_3CCN)_3M(CO)_3]$ ($M = Cr, Mo, W$) erhältlichen zweikernigen Komplexen. In **1** ist das η^6 -koordinierte Azulen nicht planar. Die zweikernigen Komplexe zeigen in Lösung fluktuiertes Verhalten, das auch bei 193 K noch nicht eingefroren werden konnte und das zu nur fünf Signalen im 1H -NMR-Spektrum führt.

G. Henkel*, P. Betz, B. Krebs

Angew. Chem. 99 (1987) **131** ... 132

$[Ag_4(SCH_2C_6H_4CH_2S)_3]^{2-}$, ein neuartiges mehrkerniges Silberthiolat mit trigonal-planarer Koordination aller Silberatome und zentralem $[Ag_4S_6]$ -Käfig

H. Wadebold*, H. Pritzkow

Angew. Chem. 99 (1987) **132** ... 134

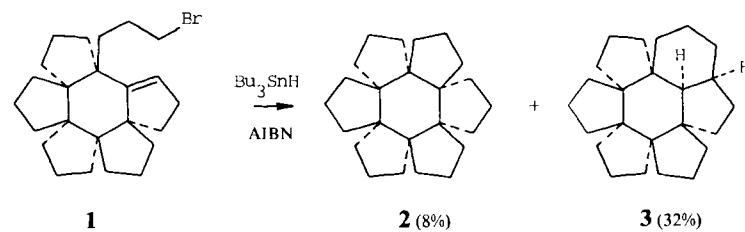
Umwandlung von η^4 -gebundenem Cyclopentadien in das komplexierte Carben Cyclopentadienyliden

S. Töfke, U. Behrens*

Angew. Chem. 99 (1987) **134** ... 135

Azulen als ungewöhnlicher η^6 -Ligand in Mo-Komplexen und als $\eta^6 : \eta^4$ -Brücke in heteronuclearen Zweikernkomplexen

Durch radikalische Cyclisierung von **1** gelang die erste Synthese eines $[m.n]$ -Coronans, der Titelverbindung **2**. Hauptprodukt ist allerdings der Heptacyclus **3**. Das Coronan **2** ist all-cis-konfiguriert, liegt in einer Sesselkonformation vor und invertiert mit $\Delta G_{173}^{\ddagger} \leq 36$ kJ/mol außerordentlich leicht (AIBN = Azobisisobutyronitril).

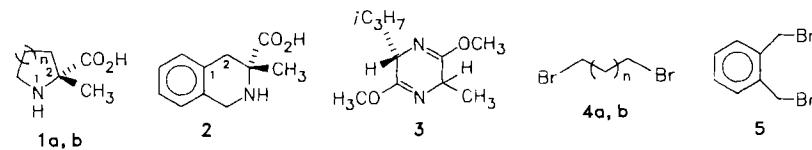


D. Wehle, L. Fitjer*

Angew. Chem. 99 (1987) **135** ... 137

Heptacyclo[19.3.0.0^{1,5}.0^{5,9}.0^{9,13}.0^{13,17}.0^{17,21}]tetacosan ([6.5]Coronan)

Methylprolin **1a sowie seine Ringhomologen **1b** und **2**** wurden ohne direkten Zugriff auf den „chiral pool“ synthetisiert. Die mehrstufige Synthese ging vom Bislactimether **3** und den Dibromiden **4a, b** bzw. **5** aus (**a**, $n=1$; **b**, $n=2$).

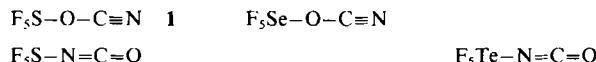


U. Schöllkopf*, R. Hinrichs, R. Lonsky

Angew. Chem. 99 (1987) **137** ... 138

Asymmetrische Synthese cyclischer α -Aminosäuren nach der Bislactimether-Methode

Die Reihe der Pentachalkogencyanate und -isocyanate hat ein neues Mitglied bekommen: Die Titelverbindung **1** wurde aus $\text{F}_5\text{S}-\text{O}-\text{Cl}$ und $\text{Cl}_2\text{C}=\text{NCl}$ über das Addukt $\text{F}_5\text{S}-\text{O}-\text{CCl}_2-\text{NCl}_2$ aufgebaut, das sich stufenweise entchlorieren ließ. **1** ergibt bei hohen Temperaturen nur Spuren $\text{F}_5\text{S}-\text{N}=\text{C}=\text{O}$.



A. Schmuck, K. Seppelt*

Angew. Chem. 99 (1987) 138...139

Schwefelpentafluoridcyanat, $\text{F}_5\text{S}-\text{O}-\text{C}\equiv\text{N}$

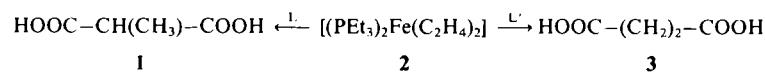
Eine „biokatalytische Enantiomerentrennung“ von 2-Hydroxycarbonsäuren *rac-1* ist mit der (nicht isolierten) 2-Oxosäure-Reduktase aus *Proteus vulgaris* gelungen. Dieses Enzym wird üblicherweise benutzt, um 2-Oxomonocarbonsäuren zu (*R*)-2-Hydroxycarbonsäuren (>98% ee) zu reduzieren, und zwar mit Methyl- oder Benzylviologen als Elektronenmediator. Mit Carbamoylmethylviologen wurde jetzt erstmals die Rückreaktion möglich. Von *rac-1* wird nur das (*R*)-Enantiomer dehydriert; die (*S*)-2-Hydroxycarbonsäure bleibt zurück. Der Mediator ist regenerierbar.

H. Skopan, H. Günther, H. Simon*

Angew. Chem. 99 (1987) 139...141

Ein Biokatalysator zur Herstellung von (R)- und (S)-2-Hydroxycarbonsäuren

Die ersten metallinduzierten Synthesen von Dicarbonsäuren aus Ethen und dem C₁-Baustein CO₂ gelangen unter Anwendung der Titelverbindung 2, eines ungesättigten 16e-Ligand-Fe⁰-Systems. Durch Zusatz von Liganden lassen sich die Umsetzungen so lenken, daß entweder Methylmalonsäure 1 oder die isomere Bernsteinsäure 3 bevorzugt gebildet wird.

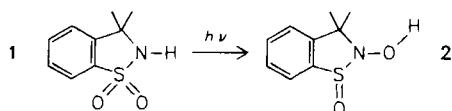


H. Hoberg*, K. Jenni,
K. Angermund, C. Krüger

Angew. Chem. 99 (1987) 141 ... 142

CC-Verknüpfungen von Ethen mit CO₂ an einem Eisen(0)-Komplex - Darstellung und Kristallstrukturanalyse von [(PEt₃)₂Fe(C₂H₄)₂]

Nicht die S-C-, S-N- oder N-C-Bindung im Fünfring wird gespalten, wenn das Sulfonamid **1** bestrahlt wird. Vielmehr entsteht die kristallin gut zu lagende Sulfinhydroxamsäure **2**, die jedoch in Lösung zu **1** rückisomerisiert. Für die Stabilität von kristallinem **2** ist eine intermolekulare H-Brücke entscheidend.



D. Döpp*, C. Krüger, P. Lauterfeld,
E. Raabe

Angew. Chem. 99 (1987) 142...143

Ungewöhnliche Photoisomerisierung eines cyclischen Sulfonamids

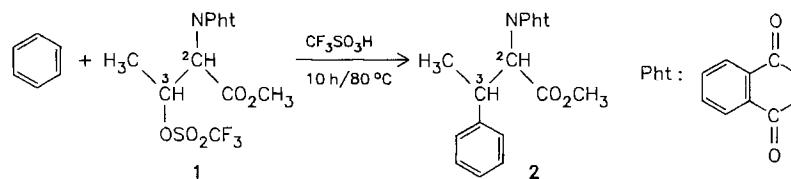
Polythionat-Ionen mit bis zu 22 Schwefelatomen wurden ionenpaarchromatographisch getrennt. Die Ionen entstehen in Gemischen von Thiosulfat und Chlorsulfanen sowie bei der Oxidation von Tetra- oder Pentathionat mit *Thiobacillus ferrooxidans*. Auch die als Zwischenprodukte gebildeten „Schwefeltröpfchen“ wurden untersucht: Sie enthalten im Kern vorwiegend S₈ und an der hydrophilen Oberfläche Polythionat-Ionen. Als Elutionsmittel wurde ein Acetonitril-Wasser-Gemisch mit linear abnehmendem Gehalt an (NBu₄)₂PO₄ und Na₂CO₃ verwendet.

R. Steudel*, G. Holdt, T. Göbel,
W. Hazeu

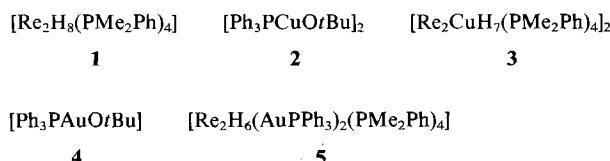
Angew. Chem. 99 (1987) 143–146

Chromatographische Trennung höherer Polythionate $S_nO_6^{2-}$ ($n=3 \dots 22$) und deren Nachweis in Kulturen von *Thiobacillus ferrooxidans*; molekulare Zusammensetzung bakterieller Schwefelausscheidungen

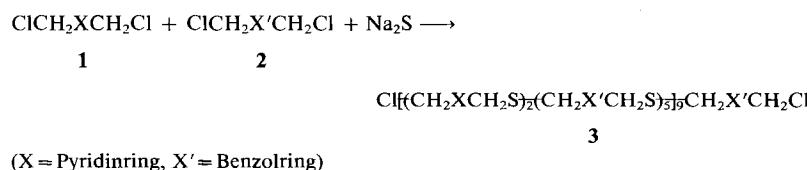
Vollständige Retention der Konfiguration an C-2 und überraschenderweise weitgehende Retention (>96% ee) an C-3 wurden bei der Umsetzung der Threonin-Derivate (2*S*,3*R*)- und (2*R*,3*S*)-1 mit Benzol beobachtet. Bei den Allothreonin-Derivaten (2*S*,3*S*)- und (2*R*,3*R*)-1 entstehen dagegen jeweils 2 : 3-Diastereomerengemische. Dies wird auf Rotationshinderungen im Carbokation zurückgeführt, das aus den Threonin-Derivaten entsteht.



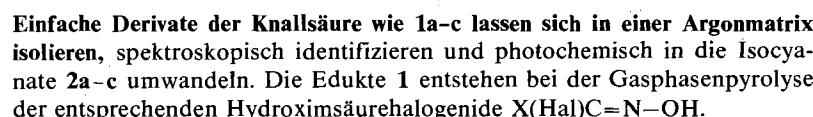
Relativ starke Cu-H- und Cu-Cu-Wechselwirkungen sind die Hauptursache dafür, daß bei der Umsetzung des Re_2H_8 -Komplexes **1** mit **2** der bisher hydridreichste, neutrale Cluster **3** entsteht. Mit dem zu **2** analogen Goldkomplex **4** reagiert **1** zum Hexahydrido-Komplex **5**, wobei die Formel ein symmetrisches und ein unsymmetrisches Isomer repräsentiert.



Das erste Polymer mit Pyridinringen als Teil der Hauptkette ist die Titelverbindung **3**, die aus den beiden Bis(chlormethyl)verbindungen **1** und **2** und Na_2S erhalten wurde. **3** ist unlöslich, aber schmelzbar ($\text{Fp} = 177^\circ\text{C}$) und lässt sich zu Filmen extrudieren. **1** allein bildet mit Na_2S ein cyclisches Tetramer.



Die Bestimmung der homonuklearen Kopplung zwischen und die Korrelation von ^{13}C -Kernen mit Hilfe von vicinalen Deuteriumkernen gelang 2D-NMR-spektroskopisch: An $[\text{D}_5]\text{Pyridin}$ wurde gezeigt, daß die nur 0.1 bis 0.2 Hz großen $^3J(^2\text{H}, ^2\text{H})$ -Werte zu deutlichen Kreuzsignalen im COSY-Experiment führen und daß das RELAY-Experiment eine erfolgversprechende Alternative ist, wenn $^2\text{H}, ^{13}\text{C}$ -Korrelation und $^2\text{H}, ^2\text{H}$ -COSY-NMR-Spektroskopie wegen Signalüberlagerungen versagen.



F. Effenberger*, T. Weber

Angew. Chem. 99 (1987) 146 ... 147

Stereoselektive Arenalkylierung mit Threonin-trifluormethansulfonaten

B. R. Sutherland, D. M. Ho,
J. C. Huffman, K. G. Caulton*

Angew. Chem. 99 (1987) 147 ... 149

Heteronukleare Polyhydrido-Komplexe mit Floßstruktur - ein Vergleich von Synthesen mit Kupfer- und Goldalkoxiden

G. Modica, S. Maffi, E. Montoneri*,
L. Giuffr , A. Grassi

Angew. Chem. 99 (1987) 149...150

Das Copolymer aus 2,6-Pyridindimethanthiol und 1,4-Benzoldimethanthiol

D. Moskau, H. Günther*

Angew. Chem. 99 (1987) 151 ... 152

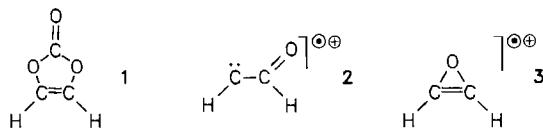
²H,²H-COSY- und ²H,²H,¹³C-RELAY-NMR-Experimente zur Analyse deuterierter Verbindungen

G. Maier*, J. H. Teles

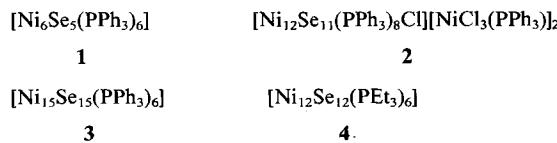
Angew. Chem. 99 (1987) 152 ... 153

Isolierung und Photoisomerisierung von einfach substituierten Nitriloxiden

Aus Vinylencarbonat **1** konnte in der Gasphase unter anderem das erste Oxiren-Derivat **3** erhalten werden: CO₂-Abspaltung aus **1** nach Elektronenabspaltung und anschließende Entfernung von zwei Elektronen aus dem Radikal-anion führen zum Radikalkation **2**, das in Abhängigkeit von seiner inneren Energie auch zu dem von der Theorie vorhergesagten, stabilen Oxiren-Radi-kalkation **3** isomerisieren kann.



Parallele Ebenen aus drei Ni- und drei Se-Atomen haben die Komplexe **2–4** im Kristall gemeinsam. **1** weist ein trigonales Ni₆-Prisma mit Se-Atomen über jeder Fläche auf. **2–4** bestehen aus flächenverknüpften Ni₆-Oktaedern mit den Se-Atomen als μ_3 - und μ_4 -Liganden.



Eine Schlüsselstellung beim Aufbau mehrkerniger Organometallkomplexe mit „nacktem“ Tellur nimmt der Komplex **1** ein, der aus $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Re}(\text{CO})_2(\text{thf})]$ (thf = Tetrahydrofuran) durch die Titelreaktion entsteht. **1** und die aus ihm erhältlichen Verbindungen wurden unter anderem ¹²⁵Te-NMR-spektroskopisch charakterisiert.

Mn₂O₇ – eine altbekannte Verbindung, deren Struktur im Kristall jedoch erst jetzt aufgeklärt werden konnte: Die Mn-Atome sind tetraedrisch von O-Atomen umgeben, wobei die verbrückenden und die terminalen Mn–O-Bindungen erwartungsgemäß unterschiedlich lang sind. Die Mn₂O₇-Moleküle sind so gepackt, daß für die O-Atome eine kaum verzerrte fcc-Anordnung resultiert.

Neue Bücher

Frontiers in Bioinorganic Chemistry

A. V. Xavier

Affinity Chromatography: A Practical Approach

P. D. G. Dean, W. S. Johnson, F. A. Middle

Mass Spectral and GC Data of Drugs, Poisons and Their Metabolites

K. Pfleger, H. Maurer, A. Weber

Stereochemistry of Heterogeneous Metal Catalysis

M. Bartók

Metalloproteins Pt. 1: Metal Proteins with Redox Roles.

Pt. 2: Metal Proteins with Non-Redox-Roles

P. Harrison

Methods of Enzymatic Analysis. Vol. 8: Metabolites 3:

Lipids, Amino Acids and Related Compounds

H. U. Bergmeyer, J. Bergmeyer, M. Grassl

B. L. M. van Baar, N. Heinrich, W. Koch, R. Postma, J. K. Terlouw, H. Schwarz*

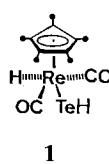
Angew. Chem. 99 (1987) **153** ... 155

CO₂-Abspaltung aus Vinylencarbonat-Radikalanionen und Ladungsumkehr bei C₂H₂O⁰⁺: Reaktionen zum Radikalanion und -kation von Oxiren?

D. Fenske*, J. Ohmer

Angew. Chem. 99 (1987) **155** ... 158

Neue Ni-Cluster mit Se und PR₃ (R = Ph, Et) als Liganden



W. A. Herrmann*, C. Hecht, E. Herdtweck, H.-J. Kneuper

Angew. Chem. 99 (1987) **158** ... 160

Oxidative Addition von Tellurwasserstoff an Organometallfragmente

A. Simon*, R. Dronskowski, B. Krebs*, B. Hettich

Angew. Chem. 99 (1987) **160** ... 161

Die Kristallstruktur von Mn₂O₇

* Korrespondenzautor

Olefin Metathesis and Ring-Opening Polymerization of Cyclo-Olefins	K. Weiss
V. Dragutan, A. T. Balaban, M. Dimonie	<i>Angew. Chem.</i> 99 (1987) 165
Instrumentelle Multielementanalyse	K. Cammann
B. Sansoni	<i>Angew. Chem.</i> 99 (1987) 166
Synthetic Polymeric Membranes. A Structural Perspective	W. Pusch
R. E. Kesting	<i>Angew. Chem.</i> 99 (1987) 166
Medicinal Chemistry Research in India	H. Burghard
H. Singh, A. S. Chawla, V. K. Kapoor	<i>Angew. Chem.</i> 99 (1987) 167
Homogeneous Catalysis with Compounds of Rhodium and Iridium	G. Süss-Fink
R. S. Dickson	<i>Angew. Chem.</i> 99 (1987) 167
Air Pollution and Plants	W. Stumm
C. Troyanowsky	<i>Angew. Chem.</i> 99 (1987) 168

Neue Geräte und Chemikalien A-42

Bezugsquellen A-49

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

In den nächsten Heften werden unter anderem folgende Aufsätze erscheinen:

J. Michl et al.

Neutrale und geladene Diradikale, Zwitterionen, Trichter auf der S₁-Hyperfläche und Phototranslokation; ihre Bedeutung für den Sehvorgang und andere photochemische und photophysikalische Prozesse

F. Mathey

Die Entwicklung einer carbenartigen Chemie von Phosphiniden-Übergangsmetallkomplexen

E. Wingender et al.

Transkription in Eukaryonten – die Rolle von Transkriptionskomplexen und ihren Komponenten

J. M. Brown

Gezielte katalytische Hydrierung in homogener Phase

[Neue synthetische Methoden (65)]

ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

Kuratorium:

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

Redaktion:

P. Gölitz, G. Kruse, E. Weber 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 630.00

Einzelheft DM 58.00

Für Mitglieder der Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh):

Institutionelle Mitglieder DM 440.00

Ordentliche persönliche Mitglieder DM 250.00

Studentische Mitglieder DM 98.00

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 \$ 339.00 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.