

ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

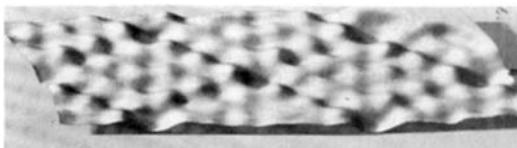
99 (1987) 7

Die Titelseite zeigt ein Modell der Struktur eines Cu₂-Komplexes mit zwei peripheren 30gliedrigen Ringen, die mit einem 44gliedrigen Zentralring verbunden sind. Der Komplex besteht aus zwei (Phenanthrolin)₂Cu⁺-Komplexen, die sich zunächst durch Cu (purpur) und N (blau) zu erkennen geben. Jeweils ein Phenanthrolin-Ligand in den beiden Komplexen enthält eine Phenylen-O-(CH₂O)₅-Phenylen-Brücke; einer dieser Liganden (mit seiner Brücke) ist grün, der andere hellbraun wiedergegeben (rot: O). Die beiden nicht überbrückten Phenanthrolin-Liganden sind durch zwei „gerade Ketten“ (Phenylen-O-CH₂-C₄-CH₂-O-Phenylen) miteinander verbunden. Diese Liganden und Brücken (gelb) bilden den zentralen Ring des Cu₂-[3]-Catechats. Mehr über dieses faszinierende globuläre Molekül berichten J.-P. Sauvage et al. auf Seite 711 ff.

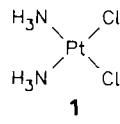


Aufsätze

Die Vorträge der Empfänger des letztjährigen Nobel-Preises für Physik sind für Chemiker von großem Interesse, da sowohl Elektronen- als auch Rastertunnelmikroskopie zur Untersuchung von Oberflächen dienen. Die drei Laureaten zeichnen ein farbiges Bild der Entwicklungsgeschichte ihrer Methoden; dabei kommt der menschliche Aspekt – „einige Freuden und viele Enttäuschungen“ (Ruska) – nicht zu kurz. Ein erster Höhepunkt der Rastertunnelmikroskopie war die Aufklärung der 7×7-Rekonstruktion von Si(111), siehe Bild.



Der klinische Erfolg von Cisplatin 1 bei der Chemotherapie von Tumoren ermutigte zur Suche nach Analoga mit geringerer Toxizität, bessrem therapeutischem Index und höherer Wirksamkeit. Bisher erwiesen sich jedoch nur sehr wenige der „traditionellen“ Analoga bei klinischen Tests als vielversprechend. Die Verwendung von Trägermolekülen oder Chemotherapeutica als Liganden und/oder von Komplexen mit mehreren Pt-Atomen könnte möglicherweise zu besseren Ergebnissen führen.



E. Ruska*

Angew. Chem. 99 (1987) 611 ... 621

Das Entstehen des Elektronenmikroskops und der Elektronenmikroskopie (Nobel-Vortrag)

G. Binnig*, H. Rohrer*

Angew. Chem. 99 (1987) 622 ... 631

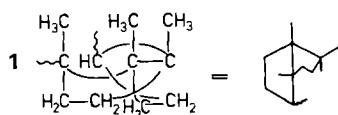
Geburt und Kindheit der Rastertunnelmikroskopie (Nobel-Vortrag)

A. Pasini*, F. Zunino*

Angew. Chem. 99 (1987) 632 ... 641

Neue Cisplatin-Analoga – auf dem Weg zu besseren Cancerostatica

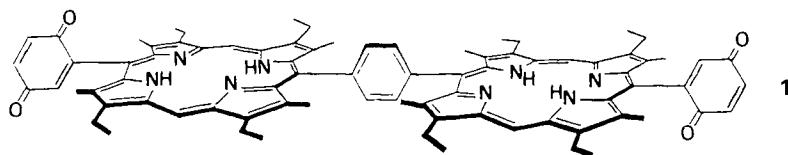
Kopplungen zwischen ^{13}C -Kernen geben NMR-spektroskopisch direkte Hinweise auf die Verknüpfungen im Kohlenstoffgerüst, waren jedoch bisher aufgrund der geringen natürlichen Häufigkeit von ^{13}C nur schwer zu beobachten. Durch eine spezielle Pulsfolge lassen sich diese Kopplungen jetzt besser sichtbar machen. Beispielsweise konnte durch zweidimensionale INADEQUATE- ^{13}C -NMR-Spektroskopie die Konstitution des tricyclischen Ketons **1** (CO -Gruppe weggelassen) bestimmt werden.



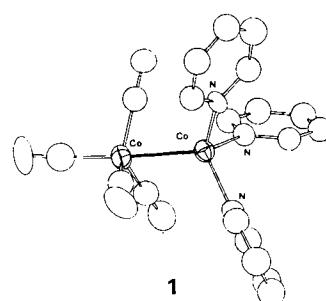
Die Spaltung von Wasser durch Sonnenlicht in Sauerstoff und metabolisch gebundenen Wasserstoff bei der Photosynthese ist von zentraler Bedeutung für höher organisierte Lebewesen. Der so bereitgestellte Sauerstoff ist ein Reagens, das einen energetisch äußerst effizienten Nährstoffumsatz bewirkt. In den letzten Jahren sind beträchtliche Fortschritte im Verständnis der Organisation der photosynthetischen Wasserspaltung erzielt worden. Das gilt besonders für den Teilschritt der Wasseroxidation zu O_2 .

Zuschriften

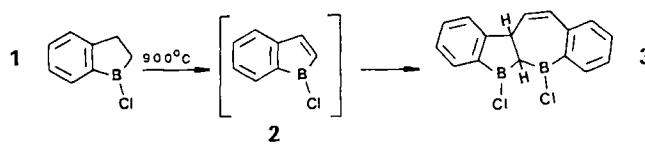
Alle bisher synthetisierten Modellverbindungen für das photosynthetische Reaktionszentrum (RC) variierten den Abstand zwischen Donor- und Acceptor-einheit. Da aber, wie die Strukturbestimmung des RCs ergab, auch die Orientierung der Makrocyclen zueinander wichtig ist, wurden erstmals Modelle mit verschiedenen fixierten Winkeln zwischen den Porphyrineinheiten synthetisiert: das lineare **1** und ein giebelartiges Analogon. Lösungen beider Verbindungen in Toluol zeigen bei 418 nm-Anregung keine Fluoreszenz.



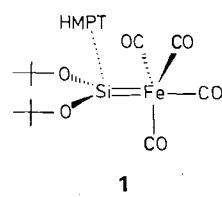
Um einen Neutralkomplex bzw. um ein homonucleares Ionenpaar handelt es sich bei den beiden Titelverbindungen. Der karminrote Co_7 -Komplex besteht aus einem oktaedrisch koordinierten Co^{2+} -Zentralion, das von vier Pyridin-Liganden und zwei $[\text{Co}_3(\text{CO})_{10}]^-$ -Clustern umgeben ist. Das Kation des smaragdgrünen Co_3 -Komplexes hat die Struktur **1**.



Die Blitzvakuumpyrolyse von 1-Chlor-1-boraindan **1** führt unter Dehydrierung zum 1-Benzoborol **2**. Das hochreaktive, antiaromatische System dimerisiert regiospezifisch bereits bei tiefen Temperaturen zum Diboradibenzotetrahydroazulen **3**. Absangreaktionen mit 2-Butin, DCl und CH_3OD ergeben Produkte, die ebenfalls für das intermediäre Auftreten von **2** sprechen.



Der erste stabile Silandiyl-Komplex **1** ist sowohl in Lösung als auch im Kristall monomer. **1** hat eine polare $\text{Si}=\text{Fe}$ -Bindung und wird durch Adduktbildung mit Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT) stabilisiert. Erwartungsgemäß besetzt der Silandiyl-Ligand eine apicale Position am trigonal-bipyramidal koordinierten Eisenatom.



J. Buddrus*, H. Bauer

Angew. Chem. 99 (1987) **642** ... 659

Bestimmung des Kohlenstoffgerüsts organischer Verbindungen durch Doppelquanten-Kohärenz- ^{13}C -NMR-Spektroskopie, die INADEQUATE-Pulsfolge [Neue analytische Methoden (32)]

G. Renger*

Angew. Chem. 99 (1987) **660** ... 678

Biologische Sonnenenergienutzung durch photosynthetische Wasserspaltung

J. L. Sessler*, M. R. Johnson

Angew. Chem. 99 (1987) **679** ... 680

Synthese von 1,3- und 1,4-phenylenverknüpften bischinonsubstituierten Porphyrin-Dimeren

G. Fachinetti*, G. Fochi,
T. Funaioli, P. F. Zanazzi

Angew. Chem. 99 (1987) **681** ... 682

Stark polarisierende Co^{2+} -Ionen aus $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ und Pyridin in Kohlenwasserstoffen: Synthese und Struktur von $[\text{Co}_3(\text{CO})_{10}]_2[\text{Co}(\text{py})_4]$ und $[(\text{CO})_4\text{CoCo}(\text{py})_3][\text{Co}(\text{CO})_4]$

W. Schacht, D. Kaufmann*

Angew. Chem. 99 (1987) **682** ... 683

Erste Synthese eines Benzoborols

C. Zybill*, G. Müller

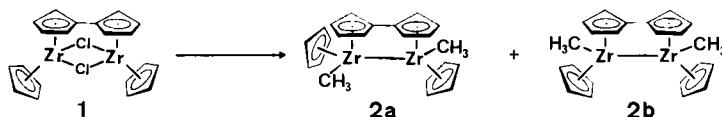
Angew. Chem. 99 (1987) **683** ... 684

Synthese und Struktur von $[(\text{OC})_4\text{Fe}=\text{Si}(\text{OtBu})_2 \cdot \text{HMPT}]$, einem donorstabilisierten Silandiyl(„Silylen“)-Komplex

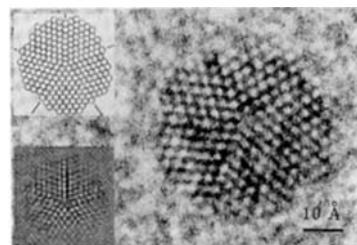
Ungewöhnlich in Zusammensetzung, Struktur und magnetischen Eigenschaften ist die Titelverbindung, ein ternäres Fluorid zweier Münzmetalle. Art und Ausmaß der Jahn-Teller-Verzerrung für Cu^{2+} sind unerwartet, die Koordinationszahl für Cu^{2+} ist $2+2+2=6$; Gold dagegen weist die für Au^{3+} -Verbindungen übliche planar-quadratische Koordination auf. Die Verbindung ist antiferromagnetisch; die eindimensionale, magnetische Wechselwirkung findet längs der linearen Cu-F-Ketten parallel [001] statt.

Durch Hochdruckfluorierung ($p_{\text{F}_2} \approx 3 \text{ kbar}$) von $\text{Ag}_2\text{O}/\text{Ta}_2\text{O}_5$ -Gemengen wurden leuchtendblaue Einkristalle von $\text{Ag}[\text{TaF}_6]_2$ erhalten. Die Kristallstruktur ist überraschend einfach: Jeweils drei voneinander isolierte, merklich elongierte AgF_6 -Oktaeder werden über TaF_6 -Oktaeder *cis*-ständig ober- und unterhalb der (100)-Ebene miteinander verknüpft. Das magnetische Verhalten – Paramagnetismus – ist verständlich, fehlen doch F^- -Brücken, über die magnetischen Wechselwirkungen erfolgen könnten.

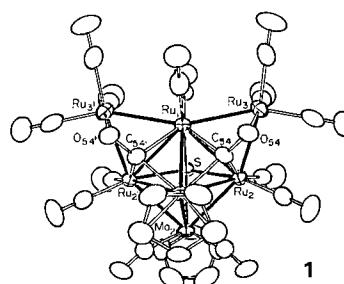
Die Isomeren 2 gehören zu den wenigen eindeutig charakterisierten Zr^{III} -Alkylverbindungen. Sie entstanden dank des Fulvalenklammer-Effekts aus 1 und MeLi . Auch weitere Funktionalisierungen von 1 gelangen, ohne daß Fragmentierung auftaucht.



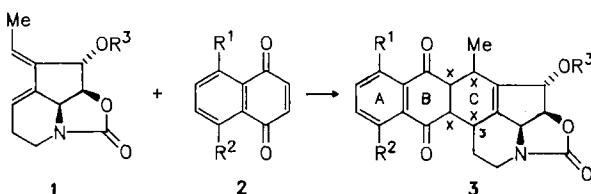
Kolloidchemisch synthetisierte gigantische Gold- und Silbercluster sowie -mikropartikel wurden durch hochauflösende Elektronenmikroskopie untersucht. Bei den Goldproben wurden deka- und ikosaedrische, mehrfach verzwilligte sowie dreieckige, abgeflachte Partikel charakterisiert. In den Silberproben fanden sich extrem kleine Partikel ($< 40 \text{ \AA}$, Bild rechts, groß), deren Struktur mit einer pentagonalen Packung der Atome erklärt wird. Die Einschübe zeigen ein Strukturmodell (links oben) und ein computersimulierte Bild (links unten).



Ein für die Cluster-Oberflächen-Analogie wichtiger Koordinationstyp konnte im Komplex 1 gleich zweimal realisiert werden: Die beiden $\mu_4\text{-CO-Liganden}$ in 1 sind so angeordnet, daß die C-Atome jeweils ein Ru_2Mo_2 -Dreieck überbrücken und die O-Atome zusätzlich an ein weiteres Ru-Atom gebunden sind; der C-O-Abstand ist mit $1.25(1) \text{ \AA}$ groß.



Auffällige antibiotische und cytotoxische Eigenschaften haben die aus dem chiralen Dien Streptazolin 1 ($\text{R}^3 = \text{H}$) und Naphthochinonen 2 in guten Ausbeuten erhaltenen Produkte 3 und Derivate davon. Die geringe *endo/exo*-Selektivität und Diastereoselektivität der Cycloaddition sind ausnahmsweise von Vorteil; sie machen eine Vielzahl von Isomeren für das Naturstoffscreening zugänglich ($\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{H}, \text{OH}, \text{OAc}; \text{R}^3 = \text{H}, \text{Ac}, \text{SiMe}_2\text{Bu}$).



B. G. Müller*

Angew. Chem. 99 (1987) 685

$\text{FCu}[\text{AuF}_4]$, ein ungewöhnliches Kupfer(II)-fluoroaurat(III)

B. G. Müller*

Angew. Chem. 99 (1987) 685 ... 686

$\text{Ag}[\text{MF}_6]_2$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$), ternäre Fluoride des zweiwertigen Silbers

W. A. Herrmann*, T. Cuenca, B. Menjón, E. Herdtweck

Angew. Chem. 99 (1987) 687 ... 688

Zweikernige Fulvalen-Komplexe von drei- und vierwertigem Zirconium

D. G. Duff, A. C. Curtis, P. P. Edwards*, D. A. Jefferson, B. F. G. Johnson, D. E. Logan

Angew. Chem. 99 (1987) 688 ... 691

Morphologie und Nanostruktur von kolloidalem Gold und Silber

R. D. Adams*, J. E. Babin, M. Tasi

Angew. Chem. 99 (1987) 691 ... 692

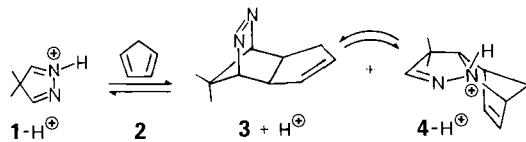
Ein Ru_5Mo_2 -Heterometallcluster mit zwei vierfach-überbrückenden Carbonylliganden

S. Grabley, H. Kluge, H.-U. Hoppe*

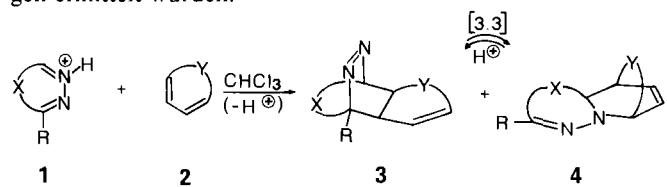
Angew. Chem. 99 (1987) 692 ... 693

Neue Leitstrukturen durch Diels-Alder-Reaktionen von Streptazolin mit Naphthochinonen

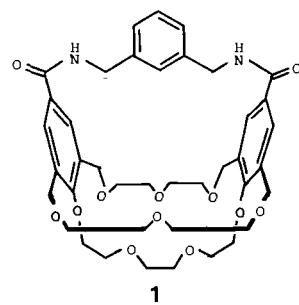
[4 + 2]-Cycloaddukte aus zwei verschiedenen 1,3-Dienen können das Ergebnis einer Diels-Alder-Reaktion oder einer nachfolgenden Cope-Umlagerung sein. Diese Zweideutigkeit zeigt sich besonders stark in den mobilen Gleichgewichten zwischen **1-H[⊕]**, **2**, **3** und **4-H[⊕]**. Die Umlagerung **3 + H[⊕] → 4-H[⊕]**, eine neue Diaza-Cope-Umlagerung, verläuft rascher als die Cycloreversion zu **1-H[⊕]** und **2**.



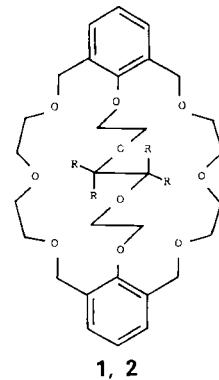
Die **[4 + 2]-Cycloaddition der cyclischen Azine 1 mit den 1,3-Dienen 2** führt säurekatalysiert zu einem Gemisch der Azoverbindungen **3** und der Hydrzone **4**. Durch säurekatalysierte [3.3]-Umlagerung sind **3** und **4** ineinander umwandelbar. Die Strukturabhängigkeit dieser neuen Cope-Umlagerung entspricht den Energiedifferenzen von **3** und **4**, die durch Kraftfeldrechnungen ermittelt wurden.



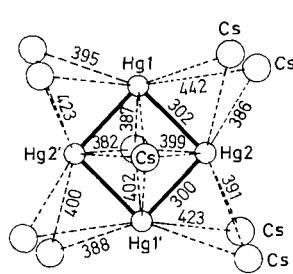
Daß zwei Rezeptormoleküle in der zweiten Koordinationssphäre an einen Metallkomplex binden, wurde beim Makropolyzyclus **1** beobachtet. $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{PF}_6_2$ bildet mit zwei Molekülen **1** diskrete Addukte, wobei H-Brücken zwischen Carbonyl-O- und Ether-O-Atomen einerseits sowie NH₃- andererseits entscheidend sind. Cisplatin bildet keine Addukte mit **1**.



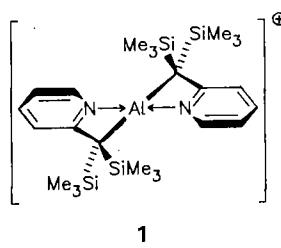
T-Anordnung zweier Benzolringe trägt – neben H-Brücken – wesentlich zur Stabilisierung eines 2:1-Addukts des molekularen Rezeptors **2** mit $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ im Festkörper bei (Röntgen-Strukturanalyse); in $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ liegt lediglich ein 1:1-Addukt vor (¹H-NMR). **1** bildet mit dem gleichen Kation in Lösung und im Festkörper nur 1:1-Addukte. Kleine Änderungen am Liganden können dessen Bindungseigenschaften also drastisch verändern (**1**, R = H; **2**, R = Me).



Zwischen den Extrema $(\text{Cs}^{\oplus})_4(\text{Hg}_4)^{4-}$ und $(\text{Cs}^{\oplus})_4(\text{Hg}_4)^0 4\text{e}^{-}$ liegt der Bindungszustand in CsHg, das isolierte, quadratisch-planare Hg_4 -Cluster enthält. Die Temperaturabhängigkeit des spezifischen elektrischen Widerstands dieser goldbronzenen, extrem luftempfindlichen Verbindung weist sie als Metall aus, so daß die Formulierung mit freien Elektronen als treffender anzusehen ist. Das Bild rechts zeigt einen Ausschnitt aus der Kristallstruktur von CsHg (Abstände in pm).



Eine verzerrt tetraedrische Umgebung, eine für terminale Al–C-Bindungen typische Bindungslänge und auffallend geringe Al–N-Abstände charakterisieren das Kation 1, das aus dem entsprechenden Chlorid bei Zugabe von AlCl_3 entsteht. Die Al–N-Abstände zeigen, daß zur Stabilisierung eines Dialkylaluminium-Ions Lewis-Säure-Base-Wechselwirkungen erforderlich sind.

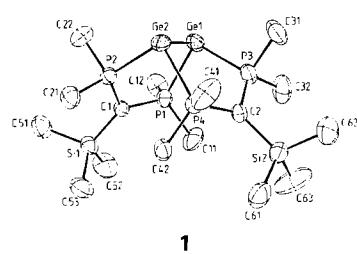


L. M. Engelhardt, U. Kynast,
C. L. Raston*, A. H. White

Angew. Chem. 99 (1987) 702 ... 703

Alkyaluminium-Kationen: Synthese und Struktur von $[\text{Al}(2-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2]\text{AlCl}_4$

Eine längere Ge–Ge-Bindung als in Polygermanen findet man im „Bisgermandiy1“ 1, das damit keineswegs mit Degermenen $\text{R}_2\text{Ge}=\text{GeR}_2$ vergleichbar ist. Die sehr stabile Ge^{I} -Verbindung 1 mit freien Elektronenpaaren an den Ge-Zentren entsteht bei der Umsetzung von GeCl_2 mit dem Phosphinomethanid $[(\text{Me}_3\text{Si})(\text{Me}_2\text{P})_2\text{C}]^{\ominus}$ im Unterschuß.

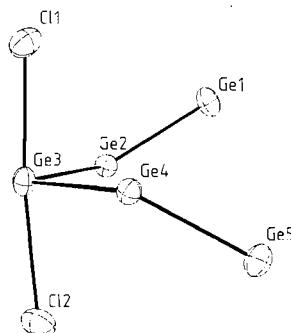


H. H. Karsch*, B. Deubelly, J. Riede,
G. Müller

Angew. Chem. 99 (1987) 703 ... 705

Redox-Disproportionierung von Ge^{II} -Verbindungen: Synthese und Struktur von $[(\text{Me}_3\text{Si})\text{C}(\text{PMe}_2)_2]_2\text{GeCl}_2$ und $[\mu\text{-}[(\text{Me}_3\text{Si})\text{C}(\text{PMe}_2)_2]]_2\text{Ge}_2$

Ein $\text{Ge}^{\text{I}}\text{-Ge}^{\text{I}}\text{-Ge}^{\text{II}}\text{-Ge}^{\text{I}}\text{-Ge}^{\text{I}}$ -Polygerman ist die Titelverbindung, die in Lösung bei Raumtemperatur fast vollständig dissoziiert ist; im Festkörper liegt eine beinahe lineare GeCl_2 -Einheit vor, die von zwei Liganden 1 äquatorial umgeben ist. Die Struktur der resultierenden gewinkelten Ge_5 -Kette mit den beiden Cl-Atomen zeigt das Bild rechts.

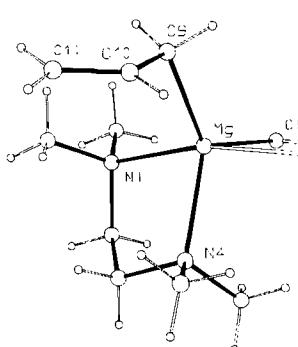


H. H. Karsch*, B. Deubelly, J. Riede,
G. Müller*

Angew. Chem. 99 (1987) 705 ... 706

$[[\mu\text{-}[(\text{Me}_3\text{Si})\text{C}(\text{PMe}_2)_2]]_2\text{Ge}_2]\text{GeCl}_2$, ein Germandiyldonor-Germandiylaceptorkomplex mit gemischtvalenter Ge_5 -Kette

Ein gutes Modell für die Struktur von Allyl-Grignard-Verbindungen in Lösung ist die Struktur der Titelverbindung (TMEDA = Tetramethylethylenediamin) im Kristall. Dort liegen Dimere vor – eine Hälfte zeigt das Bild rechts –, die über MgClMgCl -Vierringe verknüpft sind. Der C9-Mg-Abstand beträgt 217.9(3) pm und liegt im Bereich anderer C-Mg-Abstände in Allyl-Grignard-Verbindungen. Die C-C-Abstände in der Allylgruppe sind verschieden: $\text{C9-C10}=144.2(4)$ und $\text{C10-C11}=133.5(4)$ pm.

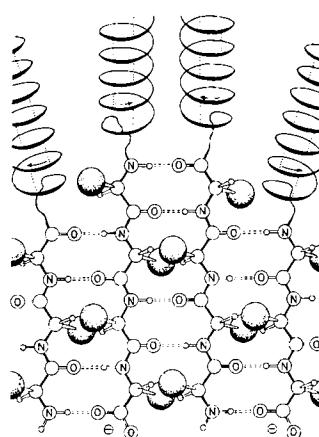


M. Marsch, K. Harms, W. Massa,
G. Boche*

Angew. Chem. 99 (1987) 706 ... 707

Kristallstruktur der $\eta^1\text{-Allyl-Grignard-Verbindung Bis(allylmagnesiumchlorid-TMEDA)}$

Die spontane Umwandlung von löslichen Polypeptid-Helices in unlösliche Blattstrukturen beim Vereinen der beiden enantiomeren Helices (schematisch im Bild rechts) impliziert, daß metastabile Überstrukturen in Lösung nur dann langlebig sind, wenn sie aus chiralen Untereinheiten aufgebaut sind. Beim Vercinen von über Wochen stabilen, klaren Lösungen der Titelverbindungen fällt sofort und praktisch quantitativ das Racemat aus. Offensichtlich verhindert die aufgrund der Kurvatur der Helices extrem große Oberfläche(nenergie) die Kristallisation, während im Racemat Kristallebenen ohne Kurvatur gebildet werden können.

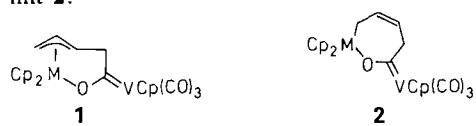


J.-H. Fuhrhop*, M. Krull, G. Büldt

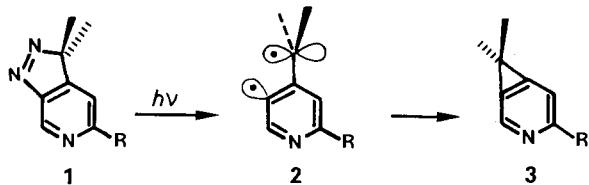
Angew. Chem. 99 (1987) 707 ... 708

Präzipitate mit β -Faltblattstruktur durch Mischen wäßriger Lösungen von helikalem Poly(D-lysin) und Poly(L-lysin)

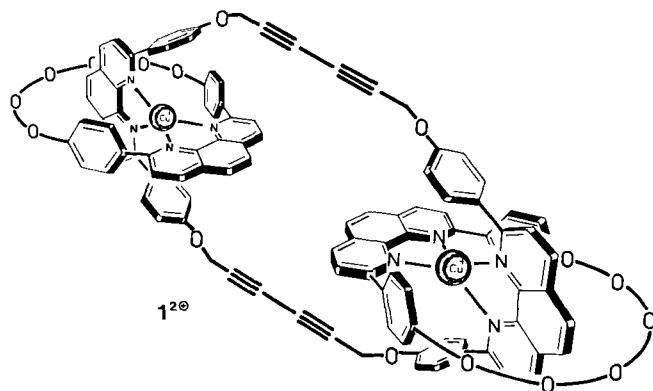
Carbenvanadium-Komplexe sind trotz ihrer Bedeutung als potentielle Zwischenstufen bei wichtigen Reaktionen noch immer eine Rarität. Aus (Butadien)zirconocen und -hafnocen sowie $[\text{CpV}(\text{CO})_4]$ entsteht **1**, das für $\text{M}=\text{Zr}$ in Lösung mit den Edukten im Gleichgewicht steht, für $\text{M}=\text{Hf}$ dagegen mit **2**.



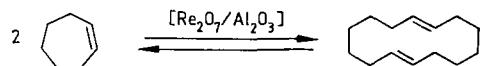
Selektive Anregung der $\text{N}=\text{N}-\pi$ -Elektronen von **1** führte zum ersten Cyclopropapapyridin **3**. Das vermutlich durch Ringschluß aus der Diradikal-Zwischenstufe **2** gebildete **3** ist säurelabil, aber kristallin unter Argon ziemlich stabil ($\text{R}=\text{NH}-\text{COPh}$).



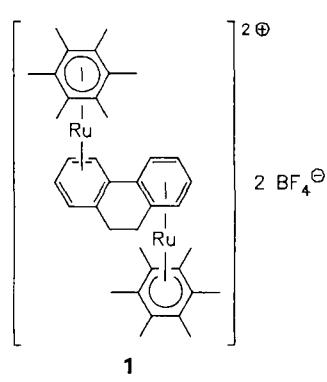
Anders als die Formel suggeriert, hat 1^{2+} in Lösung und im Festkörper eine globuläre „Tertiärstruktur“; dies ergaben NMR-Studien und eine Röntgen-Strukturanalyse. Zur Stabilität der Tertiärstruktur des Cu_2 -[3]-Catenats tragen wahrscheinlich $\pi-\pi$ -Wechselwirkungen zwischen aromatischen Untereinheiten (Stapelanordnung) bei.



In einer präparativ einfachen katalytischen Reaktion unter Anwendung des Verdünnungsprinzips in einer Soxhlet-ähnlichen Umlaufapparatur kann die Metathese von Cycloolefinen, die normalerweise zu ungesättigten Polymeren führt, zu Makrocyclen gelenkt werden. Cyclohepten wird z. B. glatt in 1,8-Cyclotetradecadien (Selektivität: 80%! Ausbeute: 68%) überführt.



Ein sehr schneller intramolekularer Zweielektronen-Transfer zwischen Ru^0 und Ru^{II} oder eine Spezies mit zwei Ru^I -Zentren ist die Erklärung für die ungewöhnlichen Eigenschaften des Kations von **1**. ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren sind hochsymmetrisch, und die Weiterreduktion zum Ru_2^0 -Neutralkomplex findet erst bei -1.177 ± 0.010 V (vs. SCE) statt. Das Phenanthren-Analogon zu **1** – eine Doppelbindung mehr – verhält sich völlig anders; es enthält eindeutig ein Ru^{II} - und ein Ru^0 -Zentrum.



G. Erker*, R. Lecht, R. Schlund,
K. Angermund, C. Krüger

Angew. Chem. 99 (1987) **708** ... 710

Carbenvanadium-Komplexe durch Reaktion von (Dien)metallocenen mit $[\text{CpV}(\text{CO})_4]$

R. Bambal, H. Fritz, G. Rihs,
T. Tschamber, J. Streith*

Angew. Chem. 99 (1987) **710** ... 711

Synthese und Struktur eines Cyclopropapapyridins

C. O. Dietrich-Buchecker, J. Guilhem,
A. K. Khemiss, J.-P. Kintzinger,
C. Pascard, J.-P. Sauvage*

Angew. Chem. 99 (1987) **711** ... 714

Molekülstruktur eines [3]-Catenats: Faltung des verketteten Systems durch Wechselwirkung zwischen den beiden Kupferkomplex-Untereinheiten

S. Warwel*, H. Kätker,
C. Rauenbusch

Angew. Chem. 99 (1987) **714** ... 715

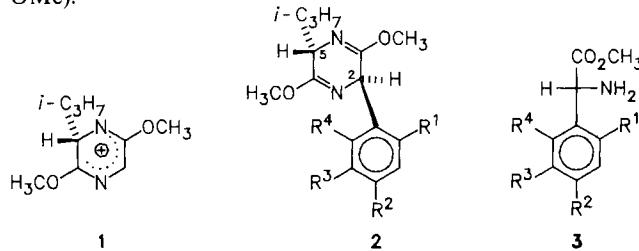
Makrocyclische Diene durch metathetische Dimerisierung von Cyclohepten und Cycloocten an $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$

K.-D. Plitzko, V. Boekelheide*

Angew. Chem. 99 (1987) **715** ... 717

Elektronendelokalisierung in Rutheniumkomplexen polycyclischer Arene

Das chirale, nichtracemische Glycinkation-Äquivalent 1 ermöglichte die Synthese der bisher unbekannten (*R*)- α -Arylglycin-methylester 3. Die Friedel-Crafts-Addukte 2 konnten ohne Epimerisierung oder Racemisierung mit 2 Äquivalenten 0.1 N HCl hydrolysiert werden. α -Arylglycine interessieren vor allem als pharmakophore Bausteine von Medikamenten ($R^1-R^4=H, OEt, OMe$).

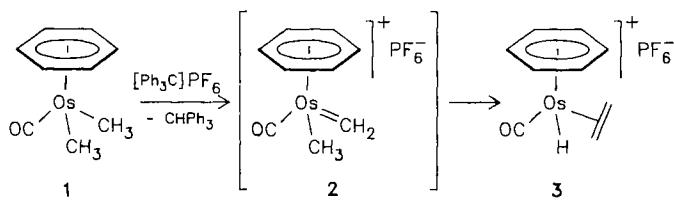


U. Schöllkopf*, S. Grütter, R. Anderskowitz, E. Egert*, M. Dyrbusch

Angew. Chem. 99 (1987) 717 ... 719

Optisch aktive α -Arylglycinester durch asymmetrische Friedel-Crafts-Alkylierung mit dem chiralen Kation des Bis-lactimethers von *cyclo-(L-Val-Gly)*

Zum CH₂-Liganden! ist die Antwort auf die Titelfrage – eine indirekte Bestätigung der bereits von *Fischer* und *Tropsch* geäußerten Vorstellung über den Wachstumsschritt der nach ihnen benannten Synthese. Gefunden wurde die Reaktion am Os-Komplex 1, aus dem sich ein H⁺-Ion abspalten lässt. Aus der vermuteten Zwischenstufe 2 entsteht durch CH₃-Wanderung und β -H-Verschiebung der Ethen-Komplex 3.

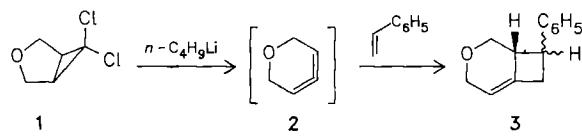


K. Roder, H. Werner*

Angew. Chem. 99 (1987) 719 ... 720

Hydridabspaltung aus [C₆H₆Os(CO)(CH₃)₂]: Wandert eine metallgebundene Methylgruppe bevorzugt zu einem CO- oder zu einem CH₂-Liganden?

Das wohl gespannteste monocyclische Allen dürfte die Titelverbindung 2 sein. Sie wird aus 1 durch Umsetzung mit *n*-Butyllithium erzeugt und kann mit einer Reihe von Alkenen abgesangen werden. So entstehen mit Styrol die diastereomeren [2+2]-Addukte 3. Mit 1,3-Dienen reagiert 2 zu [2+2]- und [2+4]-Addukten, und in Abwesenheit reaktiverer Partner entsteht aus 2 durch *n*-BuLi-Addition 3-*n*-Butyl-2,4-pentadien-1-ol.



M. Schreck, M. Christl*

Angew. Chem. 99 (1987) 720 ... 721

Freisetzung und Abfangreaktionen von 1-Oxa-3,4-cyclohexadien

* Korrespondenzautor

Neue Bücher

Der Kongress: Vorbereitung und Durchführung wissenschaftlicher Tagungen
V. Neuhoff

R. Appel
Angew. Chem. 99 (1987) 722

Isolierung und Charakterisierung von Naturstoffen
E. Stahl, W. Schild

H. C. Uzar
Angew. Chem. 99 (1987) 723

Stereoselective Synthesis
M. Nográdi

R. W. Hoffmann
Angew. Chem. 99 (1987) 723

Inorganic Solid Fluorides. Chemistry and Physics
P. Hagenmüller

J. Köhler
Angew. Chem. 99 (1987) 724

Chemie der Hauptgruppenelemente – Stand und Erwartung
G. Fritz, R. Hoppe, K. Issleib

W.-W. du Mont
Angew. Chem. 99 (1987) 725

Computer Aided Chemical Thermodynamics of Gases and Liquids – Theory, Models, Programs
P. Benedek, F. Olti

K. Ebert, H. J. Ederer
Angew. Chem. 99 (1987) 725

Analytical Methods in Human Toxicology
A. S. Curry

G. Spitteler
Angew. Chem. 99 (1987) 726

Englische Fassungen aller Aufsätze und Zuschriften 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 wird.

In den nächsten Heften werden unter anderem folgende Aufsätze erscheinen:

G. Huttner et al.

Reaktionen an RP-verbrückten Carbonylmetall-Clustern

H. Yasuda et al.

Dien-, Alkin-, Alken- und Alkyl-Komplexe der frühen Übergangsmetalle:

Strukturen und synthetische Anwendungen in Organischer Chemie und Polymerchemie

S. Cohen

Der epidermale Wachstumsfaktor (Nobel-Vortrag)

R. Levi-Montalcini

Der Nervenwachstumsfaktor: 35 Jahre später (Nobel-Vortrag)

J. Mattay

Ladungstransfer und Radikalionen in der Photochemie

H. Finkelmann

Flüssigkristalline Polymere

R. Hoffmann

Die Begegnung von Chemie und Physik im Festkörper

H. Schwarz et al.

Erzeugung und Charakterisierung von Molekülen durch Neutralisations-Reionisations-Massenspektrometrie (NRMS)

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,
Al. Weiss, E.-L. Winnacker

Redaktion:

P. Göltz, 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 Zeitungsvertrieb 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 Publishers, Inc., 303 N.W. 12th Avenue, Deerfield Beach FL 33442-1788; Telex 5101011104 VCHPUB; Telefax (305) 428-8201; Telephone (305) 428-5566 or (800) 422-8824. Second-class postage paid at Deerfield Beach FL 33441. Annual subscription price: US\$ 339.00 including postage and handling charges; reduced rate for individual members of the American Chemical Society on request. - 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 33442-1788.