

ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

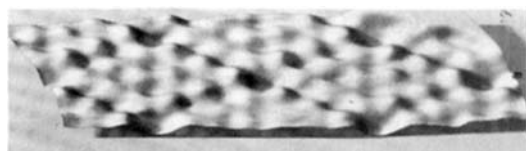
99 (1987) 7

Die Titelseite zeigt ein Modell der Struktur eines Cu_2 -Komplexes mit zwei peripheren 30gliedrigen Ringen, die mit einem 44gliedrigen Zentralring verkettet sind. Der Komplex besteht aus zwei $(\text{Phenanthrolin})_2\text{Cu}^+$ -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- $(\text{CH}_2\text{O})_5$ -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- CH_2 - C_4 - CH_2 -O-Phenylen) miteinander verbunden. Diese Liganden und Brücken (gelb) bilden den zentralen Ring des Cu_2 -[3]-Catenats. Mehr über dieses faszinierende globuläre Molekül berichten J.-P. Sauvage et al. auf Seite 711 ff.

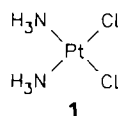


Aufsätze

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, besserem 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

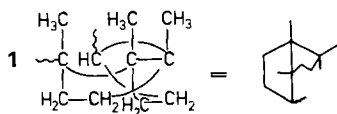
Geburt und Kindheit der Rastertunnelmikroskopie (Nobel-Vortrag)

A. Pasini*, F. Zunino*

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

Neue Cisplatin-Analoga – auf dem Weg zu besseren Cancerostatica

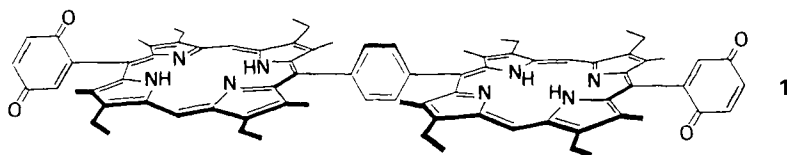
Kopplungen zwischen ^{13}C -Kernen geben NMR-spektroskopisch direkte Hinweise auf die Verknüpfungen im Kohlenstoffgerüst, waren jedoch bisher aufgrund der geringen natürlichen Häufigkeit von ^{13}C nur schwer zu beobachten. Durch eine spezielle Pulsfolge lassen sich diese Kopplungen jetzt besser sichtbar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



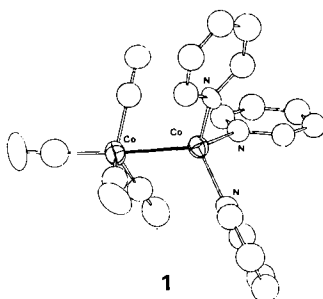
Die Spaltung von Wasser durch Sonnenlicht in Sauerstoff und metabolisch gebundenen Wasserstoff bei der Photosynthese ist von zentraler Bedeutung für höher organisierte Lebewesen. Der so bereitgestellte Sauerstoff ist ein Reagens, das einen energetisch äußerst effizienten Nährstoffumsatz bewirkt. In den 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

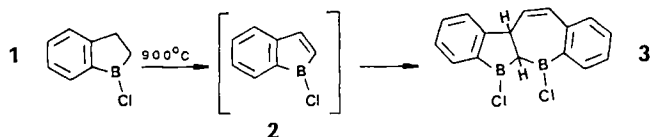
Alle bisher synthetisierten Modellverbindungen für das photosynthetische Reaktionszentrum (RC) variierten den Abstand zwischen Donor- und Acceptor-einheit. Da aber, wie die Strukturbestimmung des RCs ergab, auch die Orientierung der Makrocyclen zueinander wichtig ist, wurden erstmals Modelle mit verschiedenen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



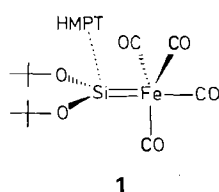
Um einen Neutralkomplex bzw. um ein homonucleares Ionenpaar handelt es sich bei den beiden Titelverbindungen. Der karminrote Co_7 -Komplex besteht aus einem oktaedrisch koordinierten Co^{2+} -Zentralion, das von vier Pyridin-Liganden und zwei $[\text{Co}_3(\text{CO})_{10}]^-$ -Clustern umgeben ist. Das 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**. Abfangreaktionen 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 trigonalbipyramidal 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 bischinsonsubstituierten 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. Zybail*, G. Müller

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

Synthese und Struktur von $[(\text{OC})_4\text{Fe}=\text{Si}(\text{OR})_2 \cdot \text{HMPT}]$, 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.

B. G. Müller*

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

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

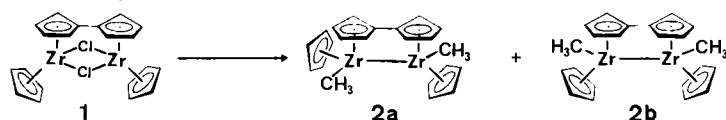
Durch Hochdruckfluorierung ($p_{\text{F}_2} \approx 3$ kbar) von $\text{Ag}_2\text{O}/\text{Ta}_2\text{O}_3$ -Gemengen wurden leuchtendblaue Einkristalle von $\text{Ag}[\text{TaF}_6]_2$ erhalten. Die Kristallstruktur ist überraschend einfach: Jeweils drei voneinander isolierte, merklich elongierte AgF_6 -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 magnetische Wechselwirkungen erfolgen könnten.

B. G. Müller*

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

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

Die Isomere 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 auftrat.

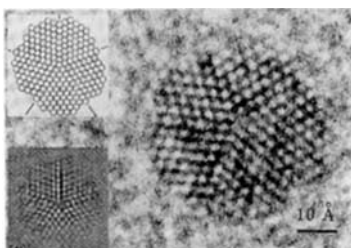


W. A. Herrmann*, T. Cuenca, B. Menjón, E. Herdtweck

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

Zweikernige Fulvalen-Komplexe von drei- und vierwertigem Zirkonium

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 Å, Bild rechts, groß), deren Struktur mit einer pentagonalen Packung der Atome erklärt wird. Die Einschübe zeigen ein Strukturmodell (links oben) und ein computersimuliertes Bild (links unten).

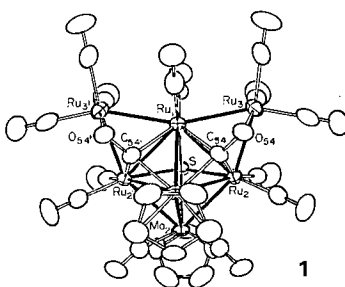


D. G. Duff, A. C. Curtis, P. P. Edwards*, D. A. Jefferson, B. F. G. Johnson, D. E. Logan

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

Morphologie und Nanostruktur von kolloidalem Gold und Silber

Ein für die Cluster-Oberflächen-Analogie wichtiger Koordinationstyp konnte im Komplex **1** gleich zweimal realisiert werden: Die beiden μ_4 -CO-Liganden in **1** sind so angeordnet, daß die C-Atome jeweils ein Ru_2Mo -Dreieck überbrücken und die O-Atome zusätzlich an ein weiteres Ru-Atom gebunden sind; der C-O-Abstand ist mit 1.25(1) Å groß.

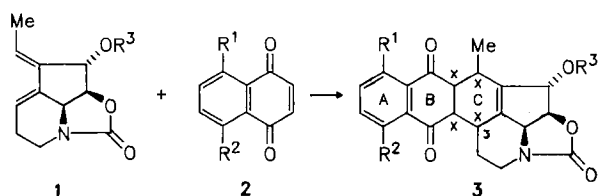


R. D. Adams*, J. E. Babin, M. Tasi

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

Ein Ru_5Mo_2 -Heterometallcluster mit zwei vierfach-überbrückenden Carbonylliganden

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 Diastereoseitenselektivität der Cycloaddition sind ausnahmsweise von Vorteil; sie machen eine Vielzahl von Isomeren für das Naturstoffscreening zugänglich ($\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{H}, \text{OH}, \text{OAc}$; $\text{R}^3 = \text{H}, \text{Ac}, \text{SiMe}_2\text{tBu}$).

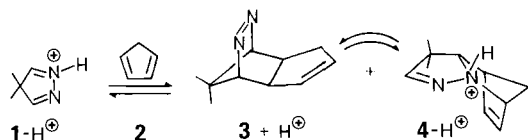


S. Grabley, H. Kluge, H.-U. Hoppe*

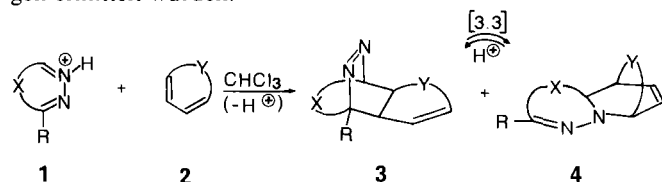
Angew. Chem. 99 (1987) **692**...693

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

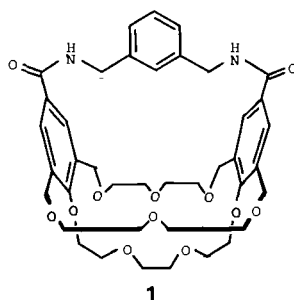
[4+2]-Cycloaddukte aus zwei verschiedenen 1,3-Dienen können das Ergebnis einer Diels-Alder-Reaktion oder einer nachfolgenden Cope-Umlagerung sein. Diese Zweideutigkeit zeigt sich besonders stark in den mobilen Gleichgewichten zwischen 1-H^+ , 2 , 3 und 4-H^+ . Die Umlagerung $3 + \text{H}^+ \rightarrow 4\text{-H}^+$, 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 Hydrazone 4 . Durch säurekatalysierte [3.3]-Umlagerung sind 3 und 4 ineinander umwandlungsfähig. 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 Makropolycyclus 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 NH_3 andererseits entscheidend sind. Cisplatin bildet keine Addukte mit 1 .

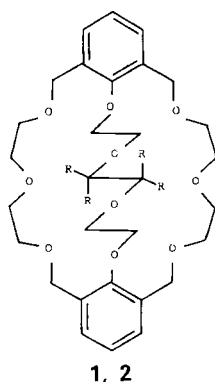


D. R. Alston, A. M. Z. Slawin, J. F. Stoddart*, D. J. Williams, R. Zarzycki

Angew. Chem. 99 (1987) **697** ... 698

Koordination eines makropolycyclischen Kronenetherbisamid-Rezeptors in der zweiten Koordinationssphäre von Tetraamminplatin(II)

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 ($^1\text{H-NMR}$). 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 , $\text{R} = \text{H}$; 2 , $\text{R} = \text{Me}$).

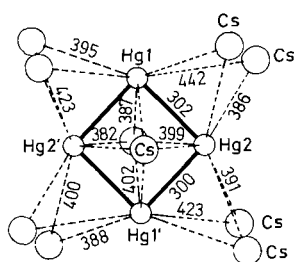


D. R. Alston, A. M. Z. Slawin, J. F. Stoddart*, D. J. Williams, R. Zarzycki

Angew. Chem. 99 (1987) **698** ... 701

Makrobicyclische Polyether als Liganden der zweiten Koordinationssphäre für Tetraamminplatin(II)

Zwischen den Extrema $(\text{Cs}^+)_4(\text{Hg}_4)^{4+}$ und $(\text{Cs}^+)_4(\text{Hg}_4)^{0+}$ 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).

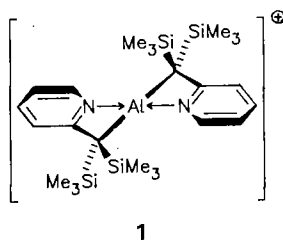


H.-J. Deiseroth*, A. Strunck

Angew. Chem. 99 (1987) **701** ... 702

Quadratisches Hg_4 -Cluster in der Verbindung CsHg

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.

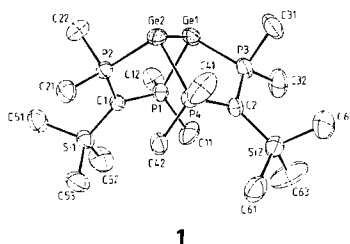


L. M. Engelhardt, U. Kynast,
C. L. Raston*, A. H. White

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

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

Eine längere Ge–Ge-Bindung als in Polymeren findet man im „Bisgermandiyl“ **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 Unterschub.

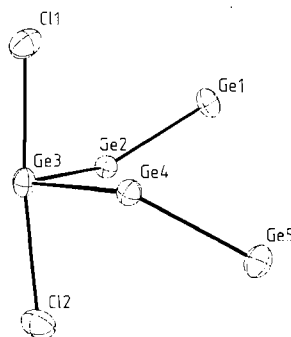


H. H. Karsch*, B. Deubelly, J. Riede,
G. Müller

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 Ge^{I} - Ge^{I} - Ge^{II} - Ge^{I} - Ge^{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.



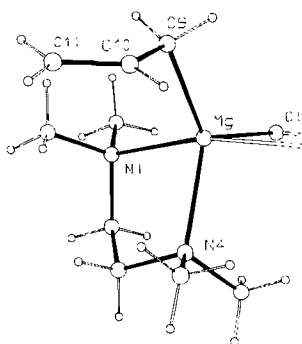
H. H. Karsch*, B. Deubelly, J. Riede,
G. Müller*

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

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

$[\mu\text{-}[(\text{Me}_3\text{Si})\text{C}(\text{PMe}_2)_2]]_2\text{Ge}_2$ **1**

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

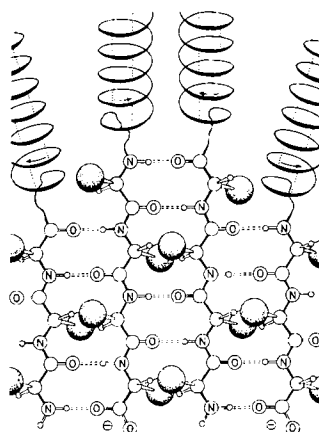


M. Marsch, K. Harms, W. Massa,
G. Boche*

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

Kristallstruktur der η^1 -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 Vereinen von über Wochen stabilen, klaren Lösungen der Titelverbindungen fällt sofort und praktisch quantitativ das Racemat aus. Offensichtlich verhindert die aufgrund der Krümmung der Helices extrem große Oberfläche(nenergie) die Kristallisation, während im Racemat Kristallebenen ohne Krümmung gebildet werden können.

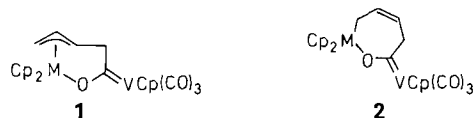


J.-H. Fuhrhop*, M. Krull, G. Büldt

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

Präzipitate mit β -Faltblattstruktur durch Mischen wäßriger Lösungen von helicalem 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**.



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

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

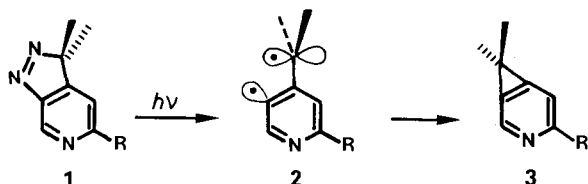
Carbenvanadium-Komplexe durch Reaktion von (Dien)metallocenen mit $[\text{CpV}(\text{CO})_4]$

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

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

Synthese und Struktur eines Cyclopropapyridins

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

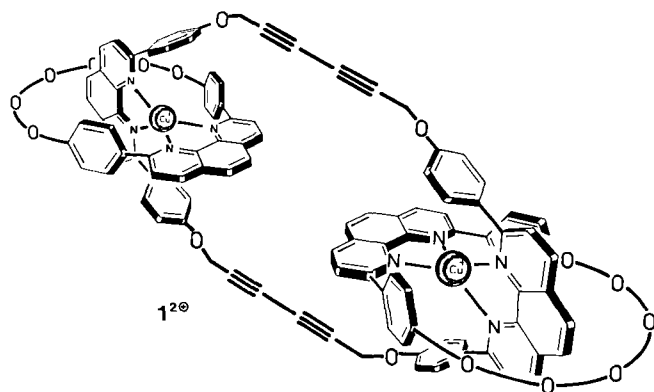


C. O. Dietrich-Buchecker, J. Guilhem, A. K. Khemiss, J.-P. Kintzinger, C. Pascard, J.-P. Sauvage*

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

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

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.

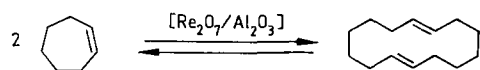


S. Warwel*, H. Kätker, C. Rauenbusch

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

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

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.

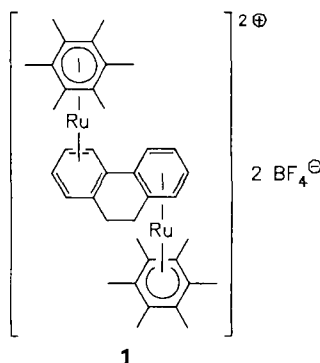


K.-D. Plitzko, V. Boekelheide*

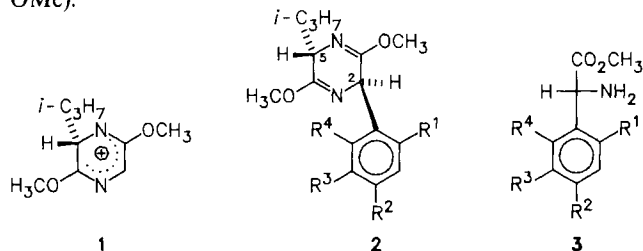
Angew. Chem. 99 (1987) **715**...717

Elektronendelokalisierung in Rutheniumkomplexen polycyclischer Arene

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 -Neutral-komplex findet erst bei $-1.177 \pm 0.010 \text{ V}$ (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.



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).

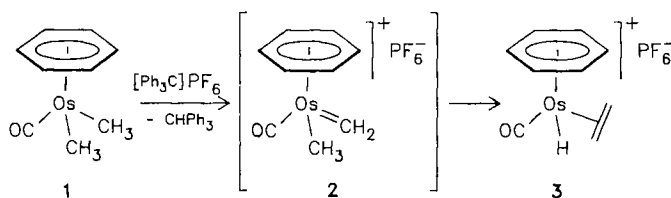


U. Schöllkopf*, S. Grüttner,
R. Anderskewitz, E. Ebert*,
M. Dyrbusch

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**.

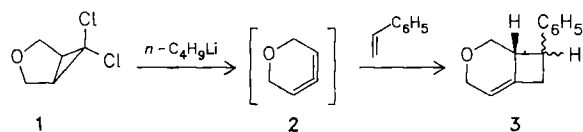


K. Roder, H. Werner*

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 abgefangen 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. Neuhoß

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

Stereoselective Synthesis
M. Nógrádi

Inorganic Solid Fluorides. Chemistry and Physics
P. Hagenmüller

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

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

Analytical Methods in Human Toxicology
A. S. Curry

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

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

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

J. Köhler
Angew. Chem. 99 (1987) **724**

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

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

G. Spiteller
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 Radikationen 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) 6023 15
Telex 465 516 vchwh d, Telefax (06201) 602328

Verlag und Anzeigenabteilung:

VCH Verlagsgesellschaft mbH
Postfach 1260/1280, D-6940 Weinheim
Tel. (06201) 602-0
Telex 465 516 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 Publishers, Inc., 303 N.W. 12th Avenue, Deerfield Beach FL 33442-1788; Telex 5 101011 104 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.