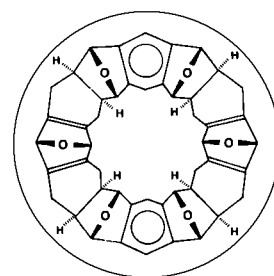


ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

99 (1987) 9

Die Titelseite zeigt Hexaepoxyoctacosahydro[12]cyclacen, eine neue makropolycyclische Verbindung, die in einer zweistufigen (!) Synthese aus gut verfügbaren Edukten herstellbar ist. An dem Polycyclus interessiert nicht nur die beeindruckende Synthese, sondern vor allem auch die Struktur: Das Molekül hat ein kristallographisches Symmetriezentrum, die beiden Benzolringe sind parallel und haben einen Abstand von 7.9 Å, und alle acht Methin-H-Atome sind zum Zentrum des Molekülkäfigs gerichtet. Obendrein ist mit diesem Cyclacen-Derivat der Weg für viele makropolycyclische Analoga und Derivate, z. B. polyungesättigte Kohlenwasserstoffe, die neuartige elektronische Eigenschaften haben könnten, bereitet. Mehr über dieses faszinierende Molekül berichten J. F. Stoddart et al. auf S. 941 ff.



Aufsätze

Viele Spezies, die nach den Schuldogmen der Chemie nicht existenzfähig sein sollten, lassen sich durch spezielle Stoßexperimente im Hochvakuum eines Massenspektrometers erzeugen. Eine der dabei auftretenden Reaktionen ist die selektive Reduktion (Neutralisation) von Kationen. Unter den so erhaltenen Molekülen finden sich hypervalente Spezies (Rydberg-Radikale) wie H_3^+ , van-der-Waals-Komplexe wie He_2 , mono- oder disubstituierte Acetylene wie $HC\equiv COH$ und $H_2NC\equiv CNH_2$ und Verbindungen wie Kohlensäure und Carbaminsäure.

J. K. Terlouw, H. Schwarz*

Angew. Chem. 99 (1987) **829** ... 839

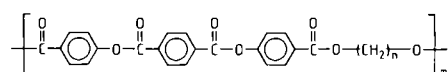
Erzeugung und Charakterisierung von Molekülen durch Neutralisations-Reionisations-Massenspektrometrie (NRMS) [Neue analytische Methoden (33)]

Gläser mit anisotropen physikalischen Eigenschaften können aus flüssigkristallinen Polymeren erhalten werden. Diese Polymere entstehen durch Einführung starrer, mesogener Strukturelemente in eine Polymerhauptkette oder als Seitengruppen der Monomereinheiten des Makromoleküls. Zahlreiche Anwendungen, nicht nur in der Optoelektronik, lassen sich heute schon absehen.

H. Finkelmann*

Angew. Chem. 99 (1987) **840** ... 848

Flüssigkristalline Polymere

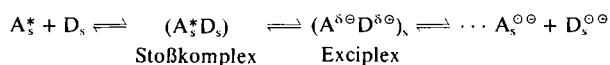


Der photochemisch induzierte Ladungstransfer von einem Donor(D)- auf ein Aczeptormolekül(A) gehört zu den einfachsten Elementarprozessen in Lösung. Derartige bimolekulare Photoreaktionen verlaufen meist mehrstufig über „komplexartige“ Zwischenstufen (Exciplexe). Das Ausmaß des Ladungstransfers bestimmt dabei nicht nur die Bindungsstärke im Exciplex, sondern beeinflusst über den resultierenden Charge-Transfer-Charakter auch die Struktur des Exciplexes und damit die Selektivität von Folgereaktionen der Radikalanionen und -kationen.

J. Mattay*

Angew. Chem. 99 (1987) **849** ... 870

Ladungstransfer und Radikationen in der Photochemie



Wollen Chemiker die erstaunlichen elektronischen Eigenschaften von Festkörpervverbindungen verstehen, müssen sie die Sprache der Festkörperphysik, der Bandstrukturen, erlernen. Diese Sprache läßt sich dadurch entmystifizieren, daß klare Parallelen zu allgemein bekannten Begriffen der Theoretischen Chemie gezogen werden. Der Chemiker bringt in das gemeinsame Bemühen von Physikern und Chemikern um ein Verständnis der Bindung in ausgedehnten Systemen ein hohes Maß an Intuition und einige einfache, aber wirkungsvolle Vorstellungen ein. Am wichtigsten sind dabei der Begriff der lokalisierten Bindung und der Gebrauch von Grenzorbinale-Argumenten.

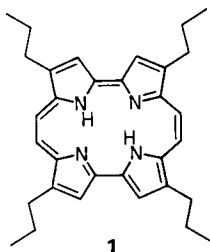
R. Hoffmann*

Angew. Chem. 99 (1987) **871** ... 906

Die Begegnung von Chemie und Physik im Festkörper

Zuschriften

Die Titelverbindung 1 und ihr Nickelkomplex erfüllen die Hoffnungen, die in sie gesetzt worden waren: Durch die Substitution von Porphycen mit vier Propylgruppen werden (wie bei Porphyrinen) die Löslichkeit und das Kristallisationsvermögen erhöht. **1** zeichnet sich durch starke N-H...N-Wasserstoffbrücken und durch NH-Tautomerie aus. Der Nickelkomplex hat die erwarteten Eigenschaften.

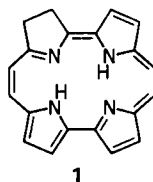


E. Vogel*, M. Balci, K. Pramod, P. Koch, J. Lex, O. Ermer

Angew. Chem. 99 (1987) **909** ... 912

2,7,12,17-Tetrapropylporphycen – Pendant des Octaethylporphyrins in der Porphycen-Reihe

Konstitutionsisomere mit ähnlichen Bindungsverhältnissen und ähnlicher π -Elektronenstruktur sind 2,3-Dihydroporphycen **1** und 2,3-Dihydroporphyrin, das unter anderem als Stammverbindung des Chlorophylls interessiert. **1** kann durch Hydrierung von Porphycen erhalten werden.



E. Vogel*, M. Köcher, M. Balci, I. Teichler, J. Lex, H. Schmickler, O. Ermer

Angew. Chem. 99 (1987) **912** ... 914

2,3-Dihydroporphycen – ein Analogon des Chlorins

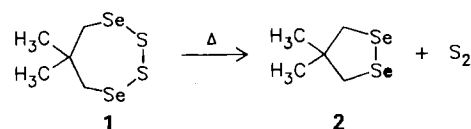
Festkörper- ^{15}N -NMR-Untersuchungen bei variabler Temperatur ermöglichten Aussagen über das Verhalten der vier N-Atome und der beiden inneren H-Atome in den Isomeren Porphin und Porphycen. Aus den Spektren von Porphin wird eine statistische Fehlordnung der inneren H-Atome abgeleitet. Bei Porphycen wird auf zwei nicht äquivalente, unsymmetrische Protonentransfersysteme geschlossen. Da die N-H...N-Abstände sehr kurz sind, ist die Energiebarriere für die Umlagerung sehr klein. Anders als bei Porphin ist bei Porphycen daher die gegenseitige Umwandlung der Tautomere so schnell, daß die Geschwindigkeitskonstanten für den Protonentransfer mit der ^{15}N -CPMAS-NMR-Methode nicht ermittelt werden können.

B. Wehrle, H.-H. Limbach*, M. Köcher, O. Ermer, E. Vogel*

Angew. Chem. 99 (1987) **914** ... 917

^{15}N -CPMAS-NMR-Untersuchungen des Problems der NH-Tautomerie in kristallinem Porphin und Porphycen

Zweiatomiger Schwefel, S_2 , wird bei der thermischen Zersetzung der Titelverbindung **1** neben dem Fünfring **2** gebildet. Dieser Dischwefel kann an Diene addiert werden. Beispielsweise reagiert er mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien zu einem 1,2-Dithiacyclohexen.



M. Schmidt*, U. Görl

Angew. Chem. 99 (1987) **917** ... 918

5,5-Dimethyl-1,2-dithia-3,7-diselenacycloheptan – eine lagerfähige Quelle für Dischwefel, S_2

Zuwachs für die $\text{C}_3\text{H}_3\text{N}$ -Isomeregruppe ist $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{N}=\text{CH}_2$, das den Titelverbindungen **3** zugrunde liegt. Diese ersten N-Methylen-inamine enthalten gegenüber den Inaminen eine zusätzliche konjugierte $\text{C}=\text{N}$ -Bindung. Die Verbindungen **3** konnten jetzt aus dem Cuprat **1** und den Oximestern **2** erhalten werden. Zur Sicherheit wurde auch das isomere Propargylenamin $\text{Ph}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{Ph})=\text{NPh}$ synthetisiert. Quantenmechanische Berechnungen machen Voraussagen zum Energieinhalt dieser Verbindungen möglich (**a**, $\text{R}=\text{Ph}$, $\text{R}'=\text{Me}$; **b**, $\text{R}=\text{Me}$, $\text{R}'=\text{H}$).



1

2

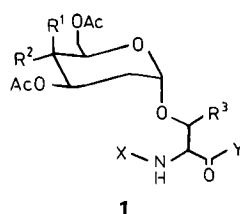
3

E.-U. Würthwein*, R. Weigmann

Angew. Chem. 99 (1987) **918** ... 919

Erste Synthese von N-Methylen-inaminen (2-Aza-but-1-en-3-inen)

Die Glycosylierung von Serin oder Threonin in (geschützten) Peptiden gelingt durch Umsetzung mit Glycalen und *N*-Iodsuccinimid. Dabei werden die 2-Iodderivate in hohen Ausbeuten und mit hoher Diastereoselektivität erhalten. Diese Derivate lassen sich in 2-Desoxy- α -glycopeptide vom Typ **1** überführen ($R^1, R^2 = H, OAc$; $R^3 = H, Me$; $X, Y =$ Schutzgruppe, Aminosäure- oder Peptidderivat).

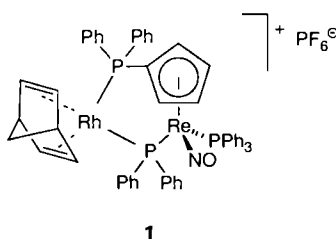


H. Kessler*, M. Kottenhahn,
A. Kling, C. Kolar*

Angew. Chem. 99 (1987) **919**...921

Synthese von *O*-(α -Glyco)peptiden mit dem *N*-Iodsuccinimid-Verfahren

Der Rhodium-Rhenium-Komplex 1 kann als Prototyp einer neuen Generation von Hydrierkatalysatoren angesehen werden. Charakteristisch ist die Verknüpfung eines Rh^I -Zentrums – bekannt für katalytische Aktivität bei Hydrierungen – mit einem Bis(diphenylphosphido)-Liganden, der im Gerüst ein pseudo-tetraedrisch koordiniertes, stereogenes Re-Atom enthält. Beispielsweise wird mit **1** (0.4 Mol-% in THF) α -Acetamidocrylsäure mit 1 atm H_2 bei Raumtemperatur zu (*R*)-*N*-Acetylalanin mit 98% *ee* hydriert (Ausbeute: 82%).

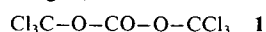


B. D. Zwick, A. M. Arif,
A. T. Patton, J. A. Gladysz*

Angew. Chem. 99 (1987) **921**...922

Ein neuartiger heterodinuclearer Katalysator für die asymmetrische Hydrierung – ein Bisphosphido-Ligand mit einem stereogenen Rheniumzentrum

Thermisch stabil, wenig flüchtig, einfach zu transportieren und zu lagern, exakt dosierbar – das sind die Vorteile von Kohlensäure-bis(trichlormethylester) **1** als Phosgen-Ersatz. Darüber hinaus genügen stöchiometrische Mengen **1** für Chlorformylierungen, Carbonylierungen, Chlorierungen und Dehydratisierungen, die obendrein mit guten bis sehr guten Ausbeuten verlaufen.

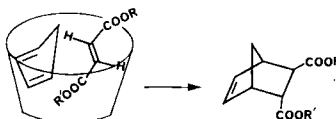


H. Eckert*, B. Forster

Angew. Chem. 99 (1987) **922**...923

Triphosgen, ein kristalliner Phosgen-Ersatz

Signifikante Änderungen der *endo/exo*-Produktverhältnisse bei Diels-Alder-Reaktionen sind durch Verwendung wäßriger Lösungsmittel möglich. Die Diastereoselektivität läßt sich dabei als quantitative Funktion von Lösungsmittel-Solvophobie-Parametern beschreiben. Zusatz von β -Cyclodextrin bewirkt teilweise noch stärkere Änderungen des *endo/exo*-Verhältnisses sowie die Bildung chiraler Diels-Alder-Addukte.

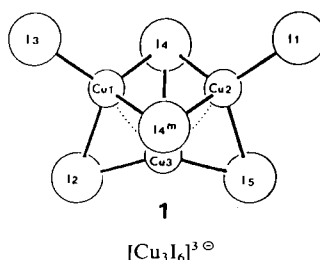


H.-J. Schneider*, N. K. Sangwan

Angew. Chem. 99 (1987) **924**...925

Stereoselektivitätsänderungen bei Diels-Alder-Reaktionen durch hydrophobe Solvenseffekte und durch β -Cyclodextrin

Große Kationen mit kleiner Ladung stabilisieren mehrkernige Iodocuprat(1)-Ionen. Dies belegt die Synthese der beiden homologen Komplexe $[Co(Cp)_2][Cu_3I_6]$ und $[Co(Cp)_2][Cu_4I_8]$. Das Bestreben der Iodatome, sich in energetisch günstigen Kugelpackungen anzuordnen, und der Einfluß der Kationen auf die Art der Packung und die Besetzung ihrer Tetraeder- und Dreieckslücken mit Cu^I führten zu nicht vorhersehbaren Anionen-Strukturen wie **1**.

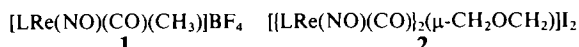


H. Hartl*

Angew. Chem. 99 (1987) **925**...927

$[Co(Cp)_2][CuI_2]_n$ ($n = 3, 4$), Cobaltocenium-Iodocuprat(1) mit ungewöhnlichen Anionen-Strukturen

Der Ligand CH_3^{\ominus} in **1 läßt sich säurekatalysiert durch Cl^{\ominus} ersetzen.** Dabei dürfte die unter Retention der Konfiguration an Re ablaufende Reaktion durch Protonierung eines N_{Amin} -Atoms und Spaltung der $Re-N_{Amin}$ -Bindung eingeleitet werden. Dagegen entsteht bei dem Versuch, CH_3^{\ominus} durch I^{\ominus} zu ersetzen, wenn nicht unter Luftausschluß gearbeitet wird, der zweikernige Komplex **2** mit der bisher unbekannten Brücke 2-Oxapropan-1,3-diid, die durch zwei $O \cdots H-N$ -Brücken stabilisiert wird.

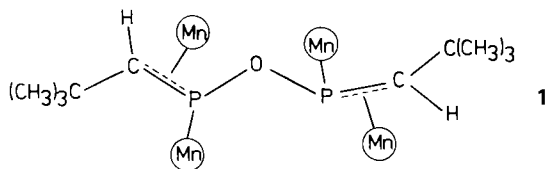


C. Pomp, H. Duddeck, K. Wiegardt*,
B. Nuber, J. Weiss

Angew. Chem. 99 (1987) **927**...929

Der Mechanismus von Substitutionsreaktionen an $[LRe(NO)(CO)(CH_3)]^{\oplus}$ in saurer Lösung und die Struktur von $[LRe(NO)(CO)]_2(\mu-CH_2OCH_2)I_2$ ($L = 1,4,7$ -Triazacyclononan)

Der Komplex eines neuartigen Liganden ist die Titelverbindung **1**. Sie entsteht aus $[(CH_3C_5H_4)Mn(CO)_2 \cdot thf]$ und $(CH_3)_3C-C \equiv P$ vermutlich unter H_2O -Aufnahme. Im paramagnetischen Komplex **1** fungiert der Bis(phosphavinyl)ether als 8-Elektronendonator gegenüber den vier $(CH_3C_5H_4)Mn(CO)_2$ -Einheiten (hier \textcircled{Mn} abgekürzt).

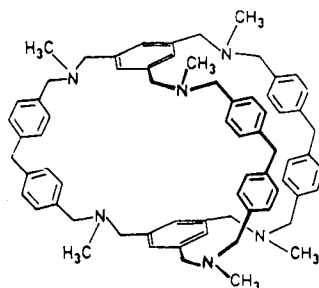


M. L. Ziegler*, R. Balles, B. Nuber, G. Becker, H. Schmidt, B. Kanellakopulos, B. Powietzka

Angew. Chem. 99 (1987) **929**...930

(2,2,8,8-Tetramethyl-5-oxa-4,6-diphospha-3,6-nonadien)tetrakis[dicarbonyl(methylcyclopentadienyl)mangan], der erste komplexierte Bis(phosphavinyl)ether

Der selektive intramolekulare Einschluß diskusförmiger Arene, die größer als Naphthalin und kleiner als Coronen sind, gelingt mit der rechts wiedergegebenen neuartigen Wirtverbindung. Die besondere Gastselektivität ermöglicht unter anderem die präparative Trennung ähnlicher Kohlenwasserstoffe (z. B. Anthracen und Phenanthren) durch Flüssig/Flüssig- oder Fest/Flüssig-Phasentransfer.

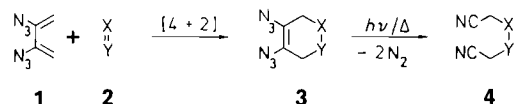


F. Vögtle*, W. M. Müller, U. Werner, H.-W. Losensky

Angew. Chem. 99 (1987) **930**...932

Selektive molekulare Erkennung und Trennung isomerer und partiell hydrierter Arene

Die formale Addition von zwei NC-CH₂-Gruppen an elektronenarme Dienophile 2 zu den Produkten 4 gelingt auf dem unten skizzierten Weg. Die einfachen vicinalen Vinyldiazide 3 sind isolierbar. Wie **1** reagieren auch dessen Alkylderivate.

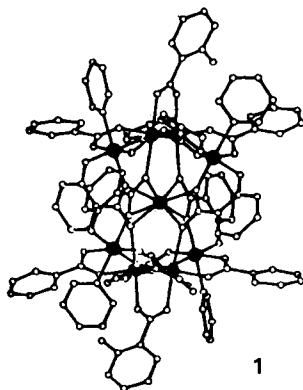


K. Banert*

Angew. Chem. 99 (1987) **932**...934

[4+2]-Cycloadditionen von 2,3-Diazido-1,3-butadienen: Ein neuer Zugang zu vicinalen Vinyldiaziden und 1,4-Dicyanverbindungen

Als eine Art „anorganische Sandwich-Verbindung“ ohne Metall-Metall-Bindungen kann der Komplex **1** angesehen werden: Er enthält zwei relativ flache $[Mn_4^{III}O_2]$ -Einheiten und dazwischen ein Mn^{II} -Atom. **1** bildet sich in Form schwarzer Kristalle aus $[Mn_3O(O_2CPh)_6(py)_2(H_2O)]$, das in Acetonitril gelöst und mit fester Salicylsäure versetzt wird. Bemerkenswert ist die hohe Ausbeute von ca. 40%. Die magnetische Suszeptibilität von **1** deutet auf eine starke Kopplung der einsamen Elektronen.



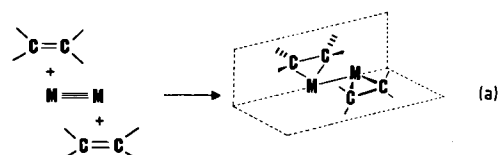
C. Christmas, J. B. Vincent, J. C. Huffman, G. Christou*, H.-R. Chang, D. N. Hendrickson

Angew. Chem. 99 (1987) **934**...936

Salicylat-vermittelte Bildung des diskreten, gemischtvalenten, neunkernigen Mangankomplexes

$[Mn_9O_4(O_2CPh)_8(sal)_4(salH)_2(py)_4]$
(salH₂ = Salicylsäure, py = Pyridin)

Die erste Addition eines einfachen Olefins an ein M-M-Mehrfachbindungssystem gelang bei der Umsetzung von $[W_2(OCH_2tBu)_6]$ mit Ethylen in Hexan bei 0°C. Das NMR-spektroskopisch charakterisierte, instabile 1:2-Addukt $[W_2(OCH_2tBu)_6(CH_2=CH_2)_2]$ ist am besten als Dimetallabicyclopropyl zu beschreiben, in dem die Ringe senkrecht zueinander stehen. Gleichung (a) zeigt die Addition schematisch.

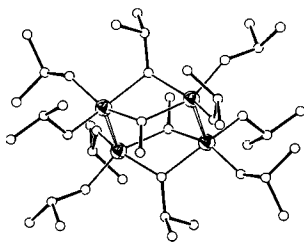


M. H. Chisholm*, M. Hampden-Smith

Angew. Chem. 99 (1987) **936**...937

Koordination von Ethylen an einen Komplex mit M-M-Dreifachbindung: Bis(η^2 -ethylen)hexakis(neopentyloxy)diwolfram

Weil ein $[\text{Mo}\equiv\text{Mo}]^{6+}$ -Komplex thermodynamisch stabiler ist als ein entsprechender $[\text{W}\equiv\text{W}]^{6+}$ -Komplex! ist die Antwort auf die Titelfrage. Es wird vermutet, daß dieser Befund auf Kernabstoßungseffekte zurückzuführen ist, die bei Wolfram größer sind als bei Molybdän. Die Struktur des Titelkomplexes **1** ist durch zwei kurze und zwei lange Mo-Mo-Abstände (2.238(1) bzw. 3.344(1) Å) und damit durch zwei bisalkoxidverbrückte Mo \equiv Mo-Einheiten charakterisiert. Die Bildung von Alkoxidbrücken könnte ein wichtiger Schritt bei der Dimerisierung von $[\text{W}_2(\text{O}i\text{Pr})_6]$ sein.



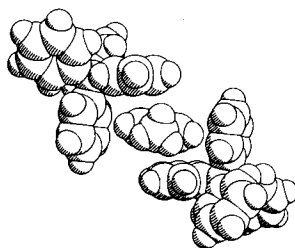
1

M. H. Chisholm*, C. E. Hammond, M. Hampden-Smith, J. C. Huffman, W. G. Van der Sluys

Angew. Chem. 99 (1987) **937** ... 939

Darstellung und Struktur von $[\text{Mo}_4(\text{OMe})_2(\text{O}i\text{Pr})_{10}]$; warum dimerisiert $[\text{W}_2(\text{O}i\text{Pr})_6]$, nicht aber $[\text{Mo}_2(\text{O}i\text{Pr})_6]$?

Einen ternären Komplex – in Lösung und im Kristall – mit π - π -Charge-Transfer-Wechselwirkungen bilden das Dikation Paraquat ($\text{MeNC}_5\text{H}_4\text{—C}_5\text{H}_4\text{NMe}^+$) und zwei Tetraphenylborat-Anionen. Dabei treten Fläche-auf-Fläche- und Fläche-auf-Kante-Wechselwirkungen zwischen Pyridinium- und Phenylringen auf. Vom langgestreckten Paraquat ist im Bild rechts kaum mehr als eine Methylgruppe zu erkennen.

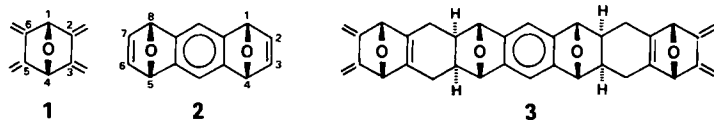


G. J. Moody, R. K. Owusu, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart*, J. D. R. Thomas, D. J. Williams

Angew. Chem. 99 (1987) **939** ... 941

Nicht-kovalente bindende Wechselwirkungen zwischen Tetraphenylborat-Anionen und Paraquat- oder Diquat-Dikationen

Wiederholte Diels-Alder-Reaktionen der passend gekrümmten, starren Edukte **1** und **2** ergeben über die zentrale Zwischenstufe **3** die nicht nur ästhetisch reizvolle Titel- (und Titelbild-)Verbindung. Im letzten Schritt der Synthese wird **3** unter hohem Druck (9–10 kbar) mit **2** umgesetzt (Ausbeute immerhin 20%). Die Diels-Alder-Reaktionen sind bemerkenswert stereoselektiv, die Zwischenprodukte topologisch äußerst interessant und das Endprodukt – es spricht für sich.



1

2

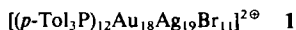
3

F. H. Kohnke, A. M. Z. Slawin, J. F. Stoddart*, D. J. Williams*

Angew. Chem. 99 (1987) **941** ... 943

Gürtel- und Kragenmoleküle: Ein Hexaepoxyoctacosahydro[12]cyclacen

Als Derivat eines „kleinen Superclusters“ kann die Titelverbindung **1** angesehen werden. Dieser Supercluster gehört zu einer Reihe, die sich aus eckenverknüpften Ikosaedern mit einem Metallatom im Zentrum des Ikosaeders aufbaut; die Grundeinheit besteht somit aus 13 Atomen. Der einfachste Supercluster aus 25 Atomen (das heißt zwei Einheiten mit einer gemeinsamen Ecke; $2 \times 13 - 1 = 25$) ist bekannt. Der 37atomige Cluster **1** und ein 38atomiges Analogon können auf ein Gerüst mit $3 \times 13 - 3 = 36$ Atomen zurückgeführt werden, das zusätzlich ein bzw. zwei apicale Ag-Atome enthält. (Tol = Toly)

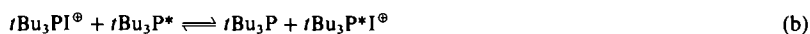


B. K. Teo*, M. C. Hong, H. Zhang, D. B. Huang

Angew. Chem. 99 (1987) **943** ... 945

Cluster aus Clustern: Struktur des 37atomigen Clusters $[(p\text{-Tol}_3\text{P})_{12}\text{Au}_{18}\text{Ag}_{19}\text{Br}_{11}]^{2+}$ und eine neuartige Serie von Superclustern aus eckenverknüpften Ikosaedern

Ungewöhnlich ist der NMR-spektroskopisch verfolgte Ablauf der Reaktion von $t\text{Bu}_3\text{P}$ mit I_2 in CH_2Cl_2 : Es werden keine separaten Produktsignale gefunden, und die kontinuierliche Veränderung der chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten endet nicht am „Äquivalenzpunkt“ ($t\text{Bu}_3\text{P}:\text{I}_2 = 1:1$). Dies läßt sich mit den Gleichgewichten (a)–(c) erklären. Ungewöhnlich ist auch die Struktur von $t\text{Bu}_3\text{PI}_2$ im Festkörper: $t\text{Bu}_3\text{P—I—I}$.

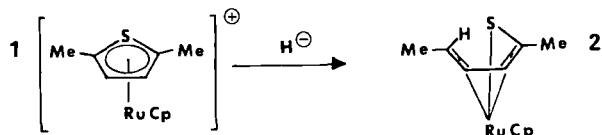


W.-W. du Mont*, M. Bätcher, S. Pohl, W. Saak

Angew. Chem. 99 (1987) **945** ... 947

Iodphosphoniumsalze mit ungewöhnlichen Eigenschaften und eine Strukturalternative für Halogenphosphorane

Nucleophiler Angriff von H^{\oplus} auf das Komplexkation 1, das ein π -gebundenes Thiophenderivat enthält, führt zum Bruch einer C–S-Bindung und zur Bildung des neutralen Butadien-thiolat-Komplexes 2. Analoge Reaktionen sind auch mit anderen Nucleophilen und Komplexen mit anders substituierten Thiophenliganden möglich. Dagegen bleiben bei Mn statt Ru die C–S-Bindungen intakt. Diese Befunde könnten helfen, die katalytische Hydrosulfurierung von Rohöl mechanistisch besser zu verstehen.



J. W. Hachgenei, R. J. Angelici*

Angew. Chem. 99 (1987) **947** ... 948

C–S-Bindungsbruch in einem (π -Thiophen)ruthenium-Komplex

Tristiboxane waren bisher nicht zugänglich. Reaktion (a) ermöglichte nun die Synthese der Tristiboxane 1, die in Lösung vermutlich mit anderen Phenylantimon-Spezies im Gleichgewicht vorliegen. Die beachtliche Unsymmetrie innerhalb der gewinkelten Sb–O–Sb-Brücken von 1a läßt sich auf die positive Partialladung der äußeren Antimonatome und die daraus resultierende stärkere Wechselwirkung mit den freien Elektronenpaaren des Brückensauerstoffatoms zurückführen.



1

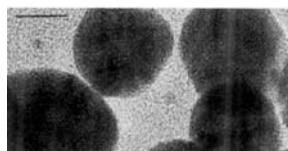
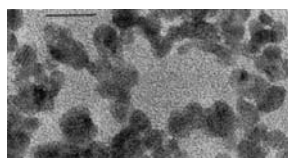
a, X = 2,4-(NO₂)₂C₆H₃SO₃; b, X = 2,4,6-(NO₂)₃C₆H₂SO₃

R. Rüther, F. Huber*, H. Preut

Angew. Chem. 99 (1987) **948** ... 949

Nonaphenyltristiboxan-1,5-diyl-disulfonate

Weitgehend kristallin, einheitlich groß und homogen sind die Partikel, die aus Pt_{100-x}-Au_x-Solen (0 < x < 100) erhalten wurden. Der Au-Gehalt beeinflußt die mittlere Partikelgröße deutlich (A, x = 10; B, x = 90; Länge der Linie oben links: 10 nm). Die katalytischen Eigenschaften nach Adsorption dieser Bimetallpartikel auf Graphit ähneln denen von nicht-kolloidalen Pt-Au-Katalysatoren. Doch sollte im kolloidalen System eine Feinabstimmung der Eigenschaften leichter möglich sein.

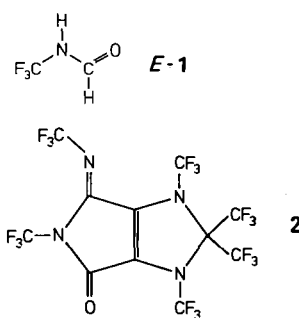


P. A. Sermon*, J. M. Thomas*, K. Keryou, G. R. Millward

Angew. Chem. 99 (1987) **949** ... 951

Kolloidale Bimetallkatalysatoren: Pt-Au

N-Trifluormethylformamid 1 bzw. das Hexahydropyrrolo[3,4-d]imidazol 2 sind die Produkte der Titelreaktionen. 1 ist eine bei 116°C unzersetzt destillierbare Flüssigkeit und liegt im Unterschied zu N-Methylformamid in unpolaren Solventien bevorzugt als E-Isomer vor. Die praktisch quantitative Bildung von 2, dessen Struktur nur röntgenographisch aufgeklärt werden konnte, ist sehr überraschend.

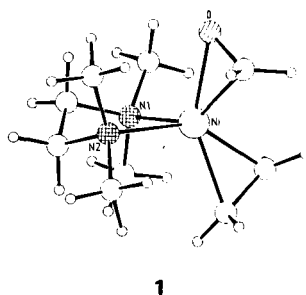


D. Lentz*, I. Brüdgam, H. Hartl

Angew. Chem. 99 (1987) **951** ... 953

Trifluormethylisocyanid als Synthesebaustein – Reaktion mit Trifluoressigsäure und mit Hexafluoracetone

Der Ethen und Formaldehyd enthaltende Titelkomplex 1 kann in bis zu 35% Ausbeute in Form orangefarbener, bis –15°C beständiger Kristalle durch Umsetzung von Tris(ethen)nickel, Paraformaldehyd und N,N,N',N'-Tetramethylethyldiamin (TMEDA) erhalten werden. Im Unterschied zu Formaldehydkomplexen stärker oxophiler Metalle ist in 1 die Ni–C- kürzer als die Ni–O-Bindung (1.936(2) bzw. 1.966(1) Å). 1 interessiert als Modellverbindung für Zwischenstufen der Fischer-Tropsch-Synthese.

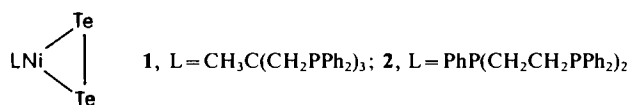


W. Schröder, K. R. Pörschke*, Y.-H. Tsay, C. Krüger

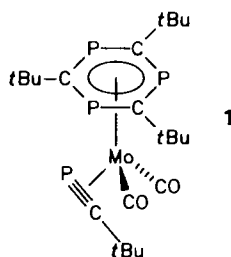
Angew. Chem. 99 (1987) **953** ... 954

Synthese und Struktur des Formaldehydkomplexes [(tmeda)Ni(C₂H₄)(H₂CO)]

Eine relativ kurze Te–Te-Bindung charakterisiert die Komplexe **1** und **2**; sie lassen sich durch Umsetzung einer Polytellurid-Lösung mit $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ in Gegenwart des jeweiligen Liganden **L** in guter Ausbeute als dunkelrote Kristalle gewinnen. **2** reagiert dank der nur einseitigen Abschirmung der Te_2 -Einheit mit $[(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)]$ zum Zweikernkomplex $[\{\text{PhP}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2\}\text{NiTe}_2\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2]$.



Das hervorragende, dem von Alkinen analoge Synthesepotential der Phosphaalkine konnte mit der Titelreaktion einmal mehr demonstriert werden. Die Umsetzung von $[(\eta^6\text{-C}_7\text{H}_8)\text{Mo}(\text{CO})_3]$ mit $t\text{BuC}\equiv\text{P}$ in THF ergibt den ^1H - und ^{31}P -NMR- sowie IR-spektroskopisch charakterisierten Komplex **1** in Form oranger Mikrokristalle. Die ^{31}P -chemische Verschiebung des koordinierten η^6 -Triphosphabenzol-Liganden in **1** beträgt $\delta = 25.2$.

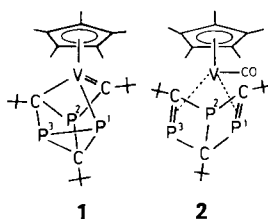


A. R. Barron, A. H. Cowley*

Angew. Chem. 99 (1987) **956**

Metallinduzierte Cyclotrimerisierung eines λ^3 -Phosphaalkins: Bildung eines Molybdän-komplexierten 1,3,5-Triphosphabenzols

Ein partiell gespaltenes 1,3,5-Triphosphaprisman-Derivat **1** entsteht in der Koordinationssphäre von Vanadium, wenn $t\text{BuC}\equiv\text{P}$ mit η^6 -Naphthalin(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)vanadium in THF umgesetzt wird. Das Triphosphaprisman-Derivat zeigt bei Raumtemperatur in Lösung dynamisches Verhalten, und es reagiert mit CO in einfacher Weise zu dem dunkelgrünen 1,3,5-Triphospha-Dewar-Benzol-Komplex **2**.



R. Milczarek, W. Rüsseler, P. Binger*, K. Jonas, K. Angermund, C. Krüger, M. Regitz

Angew. Chem. 99 (1987) **957** ... 958

Metallinduzierte Cyclotrimerisierung eines λ^3 -Phosphaalkins: Bildung von Vanadium-komplexierten Valenzisomeren eines 1,3,5-Triphosphabenzols

Verzerrt dodekaedrisch umgeben acht O-Atome das Gd^{3+} -Ion in **2**, dem ersten stabilen Addukt aus einem organischen Radikal (**1**) und einem Lanthanoid-Ion. Aus der Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität von **2** läßt sich eine schwache ferromagnetische Wechselwirkung zwischen Gd^{III} und den ungepaarten Elektronen beider Radikale sowie eine antiferromagnetische Wechselwirkung zwischen den beiden Radikalen ableiten. An der magnetischen Wechselwirkung sind f-Metallorbitale beteiligt, wie eine Winkelüberlappungsanalyse ergab.



C. Benelli, A. Caneschi, D. Gatteschi*, J. Laugier, P. Rey

Angew. Chem. 99 (1987) **958** ... 959

Struktur und magnetische Eigenschaften eines Addukts aus Gadolinium-hexafluoracetylacetonat und dem Radikal 4,4,5,5-Tetramethyl-2-phenyl-4,5-dihydro-1H-imidazol-3-oxid-1-oxyl

Komplexchemiker sollten die IR-Spektren ihrer Verbindungen öfter auf Temperaturabhängigkeit überprüfen. Denn während die IR-Spektren der $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Komplexe mit Norbornadien und 1,5-Cyclooctadien bei Raumtemperatur trotz C_v -Symmetrie nur zwei CO-Banden zeigen, findet man bei ca. 10 K die erwarteten drei Banden etwa gleicher Intensität. Es handelt sich also um eine in der IR-Spektroskopie erstmals beobachtete Koaleszenz durch eine sehr schnelle intramolekulare Umlagerung, deren durch Spektrensimulation erhaltene Aktivierungsenergie nur ca. $2.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ beträgt.

F.-W. Grevels*, J. Jacke, W. E. Klotzbücher, C. Krüger, K. Seevogel, Y.-H. Tsay

Angew. Chem. 99 (1987) **960** ... 961

$[(\eta^4\text{-Dien})\text{Fe}(\text{CO})_3]$ -Komplexe: Dynamische Prozesse auf der IR-Zeitskala

* Korrespondenzautor

Neue Bücher

2D-NMR – Two-Dee or not to be

Nuclear Magnetic Resonance. Basis Principles
Atta-ur-Rahman

D. Ziessow
Angew. Chem. 99 (1987) **962**

Modern NMR Techniques for Chemistry Research

A. E. Derome

Modern Techniques in High Resolution FT-NMR

N. Chandrakumar, S. Subramanian

Principles of Nuclear Magnetic Resonance in One and Two Dimensions

R. E. Ernst, G. Bodenhausen, A. Wokaun

Organotitanium Reagents in Organic Synthesis

M.-T. Reetz

H. Butenschön
Angew. Chem. 99 (1987) **965**

Polymer Synthesis

P. Rempp, E. W. Merrill

H. Höcker
Angew. Chem. 99 (1987) **965**

Science of Ceramic Chemical Processing

L. L. Hench, D. R. Ulrich

M. Peukert
Angew. Chem. 99 (1987) **966**

Neue Geräte und Chemikalien A-280

Bezugsquellen A-299

Englische Fassungen aller Aufsätze und Zuschriften dieses Heftes erscheinen in der September-Ausgabe der Zeitschrift "ANGEWANDTE CHEMIE *International Edition in English*". Entsprechende Seitenzahlen können einer Konkordanz entnommen werden, die im Oktober-Heft der deutschen Ausgabe abgedruckt wird.

ANGEWANDTE CHEMIE schneller beim Leser: Damit die „Angewandte“ überall in der Welt schnell ihre Leser erreicht, werden ab Januar 1988 alle außereuropäischen Bezieher die Zeitschrift per Luftpost oder Luftfracht erhalten (Versand per Seeweg ist auf ausdrücklichen Wunsch weiterhin möglich). Die kurzen Publikationsfristen bei Zuschriften sollten damit für alle unsere Leser und Autoren nicht nur auf dem Papier stehen.

Die Redaktion

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. Göllitz, G. Kruse, E. Weber mit E. Schweikart
Pappelallee 3, D-6940 Weinheim
Tel. (06201) 6023 15

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.

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

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

Bezugspreise (Preise für 1988 in Klammern):

Jahresbezugspreis DM 630.00 (**660.00**)
Einzelheft DM 58.00 (**60.00**)

Für Mitglieder der Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh):

Institutionelle Mitglieder DM 440.00 (**460.00**)
Ordentliche persönliche Mitglieder DM 250.00 (**250.00**)
Studentische Mitglieder DM 98.00 (**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 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 (**1988: US \$ 395.00**) 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.