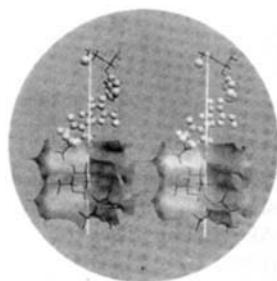


ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

99 (1987) 11

Das Stereobild auf der Titelseite zeigt den Aufbau eines Doppelhelixstranges in fester α -Amylose. Das Kugel-Stab-Modell im oberen Teil bedarf keiner Erläuterung: C kann nur durch rosa, O durch orange und H durch sehr kleine rosa Kugeln symbolisiert sein. Was aber bedeutet im unteren Teil die gekrümmte Fläche, die auf der einen Seite blau, auf der anderen Seite grün ist? Es handelt sich um eine nicht-euklidische, periodisch gekrümmte Potentialfläche (vom Typ Q^*). Solche Flächen teilen generell den Raum in kristallinen Stoffen. Die dabei erhaltenen Fragmente einer Struktur können hinsichtlich ihrer chemischen Bedeutung quasi als Inkrementa analysiert werden und damit einem besseren Verständnis der kollektiven Gesetzmäßigkeit dienen. Mehr über diesen fundamental neuen Ansatz in der Strukturchemie, dessen Ergebnisse auch eine besondere ästhetische Qualität haben, berichten H. G. von Schnerring und R. Nesper auf S. 1097 ff.



Durch die Symmetrie in natürlicher Weise geleitet, teilen periodische Potentialflächen den Raum in festen, kristallinen Stoffen. Die Anordnung von Atomen, Clustern und Molekülen folgt ganz offensichtlich dem (im allgemeinen) gekrümmten Verlauf dieser Raumteiler. Die periodischen Flächen können in gewisser Weise als innere Oberflächen betrachtet werden, deren Kenntnis neue Einblicke in die Organisation kristalliner Stoffe gibt – anorganischer wie organischer!

Die Sonderstellung sowohl des Fluors als auch der Münzmetalle ist einer der Gründe für das Studium der Münzmetallfluoride. Trotz bemerkenswerter Erfolge ist unser Wissen über diesen Teilbereich der Anorganischen Festkörperchemie aber noch immer unzureichend. Zum einen mangelt es an Reinigungsmethoden für einmal erhaltene Verbindungen, zum anderen ist die Züchtung von Einkristallen außerordentlich schwierig. Schließlich ist auch noch kein tieferes Verständnis vieler der Strukturen möglich. Zukünftigen Forschungen bietet sich hier ein weites Feld.

Grundlage vieler ordnender Konzepte in der Chemie ist die Unterscheidung zwischen bindungsprägenden Valenzelektronen und praktisch inaktiven Rumpfelektronen. Nach neueren Erkenntnissen ist diese pauschale Auffassung in Teilbereichen zu modifizieren. Zumindest für Kationen mit abgeschlossener d^{10} -Konfiguration sind homoatomare Wechselwirkungen belegt. So bilden diese Kationen in Verbindungen der einwertigen Münzmetalle clusterähnliche Ansammlungen, die Bruchstücke aus der Struktur der Metalle entsprechen. Als Beispiel ist unten die Silberteilstruktur von $\text{Ag}_6\text{Si}_2\text{O}_7(\text{I})$ gezeigt.



H. G. von Schnerring*, R. Nesper

Angew. Chem. 99 (1987) 1097 ... 1119

Die natürliche Anpassung von chemischen Strukturen an gekrümmte Flächen

B. G. Müller*

Angew. Chem. 99 (1987) 1120 ... 1135

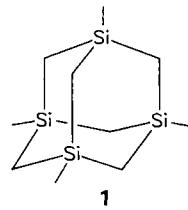
Fluoride mit Kupfer, Silber, Gold und Palladium

M. Jansen*

Angew. Chem. 99 (1987) 1136 ... 1149

Homoatomare $d^{10}\text{-}d^{10}$ -Wechselwirkungen – Auswirkungen auf Struktur- und Stoffeigenschaften

Alternierende Silicium- und Kohlenstoffatome kennzeichnen die Molekülgerüste der Carbosilane. Verbindungen dieser Art bilden sich erstaunlich leicht: Beispielsweise konnten aus dem SiMe₄-Pyrolysat Spezies wie **1** mit Tetrasilaadamantangerüst isoliert werden. An gezielt synthetisierten Carbosilanen ließ sich feststellen, daß ihre Reaktivität primär von den Substituenten abhängt. Neuerdings interessieren Carbosilane als Basis für keramische Materialien.



G. Fritz*

Angew. Chem. 99 (1987) 1150 ... 1171

Carbosilane

Zuschriften

Transmissionselektronenspektroskopische Studien an dünnen Schichten von AuSn auf einkristallinen Au-Folien – hergestellt durch mehr oder weniger langes Eintauchen in Ethyldiamin-Lösungen von K₄Sn₉ – bewiesen epitaktisches Wachstum von AuSn-Kristalliten. Schon länger bekannt ist, daß Sn₉⁴⁺-Ionen Gold sofort angreifen, doch konnten nun erstmals derartige Oberflächenbedeckungen näher charakterisiert werden.

R. C. Haushalter*, M. M. J. Treacy,
S. B. Rice

Angew. Chem. 99 (1987) 1172 ... 1173

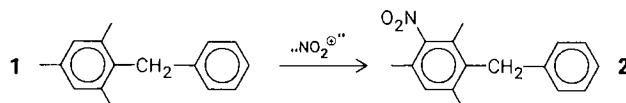
Die Reaktion von Sn₉⁴⁺ mit einkristallinen Goldfolien: Epitaktisches Wachstum einer Faserstruktur von AuSn-Kristalliten bei Raumtemperatur

Bei der Titelreaktion ist die Bildung eines „frühen Komplexes“, des Gasphase-Analogons des Begegnungskomplexes in Lösung, ab einer bestimmten Aktivierung des Arens geschwindigkeitsbestimmend (Nitrierungsgens ist [RNO₃H]⁰, R = CH₃, CF₃CH₂). Damit läßt sich auch verstehen, warum bei dieser Reaktion die intermolekulare Selektivität zwischen Toluol und 1,2,3,5-Tetramethylbenzol gering ist, die intramolekulare Selektivität bei Benzylmesitylen **1** dagegen groß; hierbei wird bevorzugt **2** gebildet.

M. Attina*, F. Cacace, G. de Petris

Angew. Chem. 99 (1987) 1174 ... 1175

Zur Nitrierung aktivierter Arene in der Gasphase

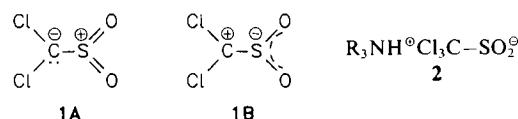


Daß sich die Reaktionsprodukte der Sulfene von zwei dipolaren Formen ableiten können, wurde jetzt am Beispiel von Dichlorsulfen **1** gezeigt. Die Form **1A** liegt den typischen Sulfen-Reaktionen zugrunde, z. B. der Bildung eines Sulfonats aus **1**, Indantrion und R₃NHCl. Durch die Form **1B** läßt sich erklären, warum das Salz R₃NHCl allein (R = z. B. Et) mit **1** zum Trichlormethansulfonat **2** reagiert.

R. Allmann, W. Hanefeld*,
M. Krestel, B. Spangenberg

Angew. Chem. 99 (1987) 1175 ... 1176

Sulfene lassen sich umpolen



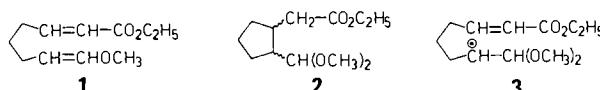
Die bisher sauerstoffreichste Verbindung im System Neodym-Sauerstoff wurde durch Hochdrucksynthese aus Nd₂O₃/KO₂-Gemischen erhalten. Trotz der Zusammensetzung Nd₂O₂ handelt es sich, wie die Kristallstrukturanalyse zeigt, nicht um Neodym(IV)-dioxid, sondern um ein Neodym(III)-oxidperoxid. Nd₂O₂(O₂) ist bei Normaldruck bemerkenswert stabil und geht erst bei 420 °C unter Sauerstoffabspaltung in Nd₂O₃ über.

K.-J. Range*, M. Stadler,
F. Rau, U. Klement

Angew. Chem. 99 (1987) 1176 ... 1177

Hochdrucksynthese und Kristallstruktur von Neodym(III)-oxidperoxid, Nd₂O₂(O₂)

Unterschiedliche Reaktivität der Doppelbindungen des Edukt-Diens 1 ist Bedingung für seine Cyclisierung bei der Reaktion mit $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ in Gegenwart von CaO und MeOH ; Reduktion mit NaBH_4 liefert dann 2. Als eine Zwischenstufe der Cyclisierung wird das Radikal 3 angenommen. 2 interessiert als Ausgangsverbindung zur Synthese von Iridoiden sowie zum Aufbau des Di- und Triquinan-Gerüsts.

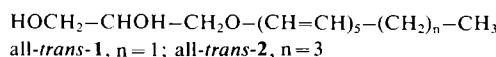


Rotbraune, an der Luft handhabbare Kristalle bildet 1, das bei der Cothermolyse von $[\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{CO})_2]$ und P_4 entsteht. 1 unterscheidet sich NMR-spektroskopisch deutlich von den Tripeldecker-Komplexen $[(\text{Cp}^*\text{M})_2(\mu,\eta^6-\text{P}_6)]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}, \text{V}$) und lässt sich elektrochemisch leicht oxidieren sowie ideal reversibel reduzieren. Statt eines verzerrten Cubangerüsts kann man in der Struktur von 1 auch einen P_6 -Ring in Sesselkonformation mit zwei Cp^*Ti -„Hauben“ erkennen.

Mit 1200 Interkonversionen pro Sekunde läuft die 3_{10} -Helix-Enantiotopomerisierung des Decapeptids $\text{Z}(\text{Aib})_{10}\text{-OrtBu}$ bei Raumtemperatur ab. Dies folgt aus ^{13}C -DNMR-Messungen, die als Koaleszenztemperatur für diese erstmals nachgewiesene $3_{10}^1\text{-}3_{10}^1$ -Helix-Interkonversion 265 K und daraus eine freie Aktivierungsenthalpie von nur 46 kJ mol^{-1} ergaben. Aib ist der achirale α -Aminoisobuttersäure-Baustein, der unter anderem beim Drug Design eine wesentliche Rolle spielt.

Ungewöhnlich hohe Redoxpotentiale haben die Mo^{II} -Komplexe $\text{trans-}[\text{MoX}_2\text{L}]$, $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$, die sich als gute Vorstufen zur Synthese niedervalenter Mo-Komplexe mit Thioetherliganden L erwiesen. Für $\text{X} = \text{Br}$ gelang in CO-Atmosphäre sowohl die chemische (Na/Hg) als auch die elektrochemische Reduktion zum Mo^0 -Komplex 1 in guter Ausbeute. L = Titelverbindung.

Mutagen und wahrscheinlich an der Entstehung des Darmkrebses beteiligt sind die chemisch äußerst empfindlichen Fecapentaene. Die natürlichen, aus Fäkalien gewonnenen Verbindungen wurden jetzt mit zwei synthetisch hergestellten Proben mit definierter sterischer Anordnung der Doppelbindungen verglichen. Durch HPLC, $^1\text{H-NMR}$ - und UV-Spektroskopie ließ sich zeigen, daß zwei der natürlichen Komponenten all-*trans*-Fecapentaen-12 1 und all-*trans*-Fecapentaen-14 2 sind.

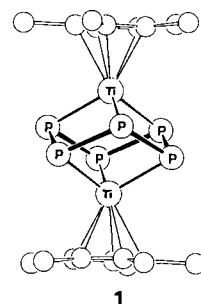


Wie vielfältig sich die Verknüpfung von EF_6 -Oktaedern variieren lässt, wird einmal mehr an den beiden Titel-Anionen deutlich, die als kristalline Triethylammoniumsalze erhalten werden konnten. In $[\text{As}_3\text{Br}_{12}]^{3-}$ teilt das zentrale AsBr_6 -Oktaeder zwei Flächen mit einer gemeinsamen Ecke mit zwei weiteren AsBr_6 -Oktaedern. $[\text{As}_8\text{I}_{28}]^{4-}$ (rechts abgebildet) besteht formal aus acht kantenverbrückten AsI_6 -Oktaedern.

K. Weinges*, W. Sipos

Angew. Chem. 99 (1987) 1177 ... 1178

Ein neuer Weg zu Cyclopentan-Derivaten: Eine Radikalkettenreaktion



O. J. Scherer*, H. Swarowsky, G. Wolmershäuser, W. Kaim, S. Kohlmann

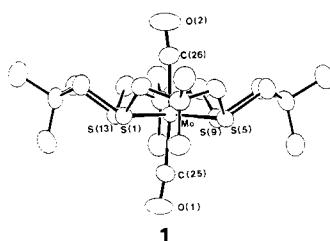
Angew. Chem. 99 (1987) 1178 ... 1179

$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ti}_2\text{P}_6]$, ein verzerrtes Dimetallaphosphacuban

R.-P. Hummel, C. Toniolo, G. Jung*

Angew. Chem. 99 (1987) 1180 ... 1182

Konformationsübergänge zwischen enantiomeren 3_{10} -Helices



T. Yoshida*, T. Adachi, T. Ueda, M. Watanabe, M. Kaminaka, T. Higuchi*

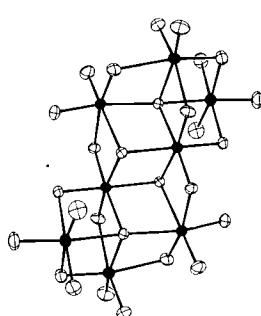
Angew. Chem. 99 (1987) 1182 ... 1183

Mo^{II} - und Mo^0 -Komplexe von 3,3,7,7,11,11,15,15-Octamethyl-1,5,9,13-tetrathiacyclohexadecan

J. Baptista, J. J. Krepinsky*, H. R. Pfaendler*

Angew. Chem. 99 (1987) 1183 ... 1184

Natürliches Fecapentaen-14 und eine Fecapentaen-12-Komponente sind all-*trans*-Stereoisomere

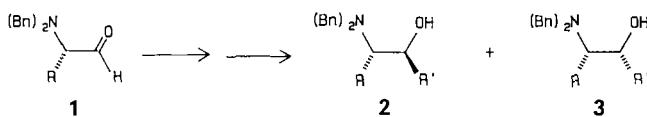


W. S. Sheldrick*, H.-J. Häusler

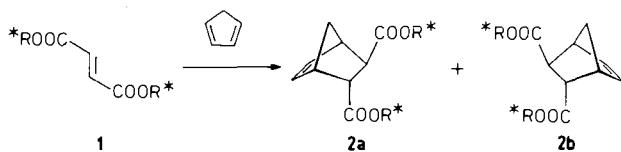
Angew. Chem. 99 (1987) 1184 ... 1186

$[\text{As}_3\text{Br}_{12}]^{3-}$ und $[\text{As}_8\text{I}_{28}]^{4-}$ - strukturell neuartige, diskrete Halogenoarsenat(III)-Ionen

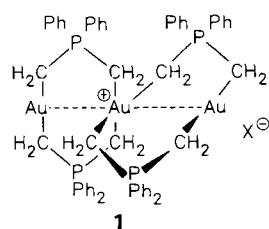
Eine effektive Nutzung des „chiral pool“ der natürlichen L-Aminosäuren gelingt über ihre leicht erhältlichen Derivate **1**. Je nach Reagens setzt sich **1** stereoselektiv unter Chelat- oder Nicht-Chelat-Kontrolle zu **2** bzw. **3** um. Drei Beispiele für R=Me: Das Verhältnis **2**:**3** beträgt mit PhMgBr 3:97, mit AllylTi(NEt₂)₃ 4:96 und mit CH₃TiCl₃ 94:6.



Enantiomere Diastereomere nach Wahl sind aus dem Fumarat **1** und Dienen zugänglich. So ergibt die unkatalysierte Diels-Alder-Reaktion von **1** mit Cyclopentadien bevorzugt das Diastereomer **2a** (**2a**:**2b**=98:2); mit TiCl₄ als Katalysator entsteht dagegen überwiegend **2b** (**2a**:**2b**=5:95). Analoge Resultate wurden auch mit weniger reaktiven Dienen erhalten [R*-OH=(S)-Ethyllactat].



Die ersten Organo-trigold-Komplexe, die Titelverbindungen **1**, X=Cl, Br, I, zeichnen sich durch besondere Strukturmerkmale aus. In **1** dient Au^{III} als Spiro-Atom; seine quadratisch-planare Koordination wird durch zwei flankierende Au^I-Zentren zur pseudo-oktaedrischen Koordination erweitert. **1** ist farblos und an der Luft stabil.



Die Intensitäten der Linien in ¹⁹⁷Au-Mößbauer-Spektren waren bisher kaum zu interpretieren und somit für die Strukturaufklärung nicht zu gebrauchen. Durch die reiche Auswahl neuer Goldverbindungen in wechselnden Oxidationsstufen und Koordinationsgeometrien ist es nun möglich geworden, diese Intensitäten strukturbezogen zu deuten. Damit kann neben der Isomerieverschiebung (IS) und der Quadrupolkopplung (QS) nunmehr auch der RFF-Anteil (Recoil-Free Fraction) als wichtige (struktur)analytische Größe für Goldverbindungen herangezogen werden.

M. T. Reetz*, M. W. Drewes,
A. Schmitz

Angew. Chem. 99 (1987) 1186 ... 1188

Stereoselektive Synthese von β-Aminoalcoholen aus optisch aktiven α-Aminosäuren

H. Hartmann, A. F. Abdel Hady,
K. Sartor, J. Weetman, G. Helmchen*

Angew. Chem. 99 (1987) 1188 ... 1189

Hohe Stereoselektivität bei Lewis-Säure-katalysierten und bei unkatalysierten Diels-Alder-Reaktionen des Fumarsäureesters von (S)-Ethyllactat

H. Schmidbaur*, C. Hartmann,
G. Reber, G. Müller

Angew. Chem. 99 (1987) 1189 ... 1191

Isovalente und gemischtvalente Ylid-Komplexe des Golds; Aufbau dreikerniger Verbindungen mit Doppelschaufelradstruktur

H. Schmidbaur*, C. Hartmann,
F. E. Wagner*

Angew. Chem. 99 (1987) 1191 ... 1193

Der rückstoßfreie Anteil der γ-Resonanz in der ¹⁹⁷Au-Mößbauer-Spektroskopie; Erkenntnisse aus Messungen an mehrkernigen, gemischtvalenten Ylid-Komplexen

Y. Tamaru*, H. Ochiai, T. Nakamura,
Z. Yoshida*

Angew. Chem. 99 (1987) 1193 ... 1195

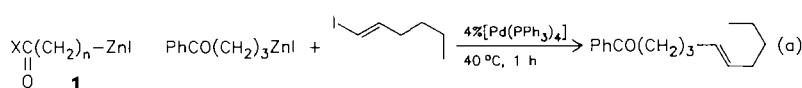
Synthese von β-, γ-, δ-, ε- und ζ-Zinkketonen und deren übergangsmetallkatalysierte Reaktion mit Kohlenstoff-Elektrophilen

G. Ferguson*, K. E. Matthes,
D. Parker*

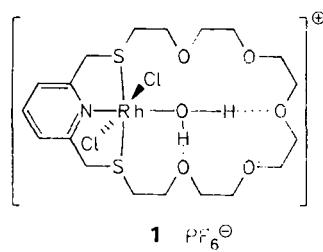
Angew. Chem. 99 (1987) 1195 ... 1196

Simultane primäre und sekundäre Koordination eines neutralen Liganden in einem makrocyclischen Rhodium(III)-Komplex

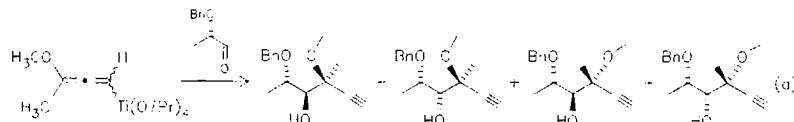
C-C-Verknüpfungen in praktisch beliebigem Abstand von der Carbonylgruppe eines Ketons ermöglichen die recht stabilen Zinkketone **1** (X=Alkyl, Aryl; n=2-6), die durch Einschieben von Zn in die C-I-Bindung der entsprechenden Iodketone entstehen. Ein Beispiel für die Umsetzung von **1** mit Elektrophilen beschreibt Gleichung (a). Die Ausbeute beträgt 77%.



Durch eine bemerkenswerte Koordination eines Wassermoleküls zeichnet sich die oktaedrische Titelverbindung **1** aus. H₂O ist primär an Rh^{III} und sekundär durch zwei stabilisierende H-Brücken an O-Atome des Liganden gebunden. Die beiden H-Atome besetzen drei Positionen und bilden noch eine weitere H-Brücke zu einem F-Atom von PF₆⁻.



Relative Racemisierungsgeschwindigkeiten chiraler Organometallreagentien lassen sich durch Umsetzung des racemischen Reagens mit einem chiralen Aldehyd – einmal racemisch, einmal enantiomerenrein – gewinnen [Gl. (a)]. Je größer die konfigurative Stabilität des Reagens ist, desto stärker unterscheiden sich die Produktverhältnisse für den racemischen und den enantiomerenreinen Aldehyd.

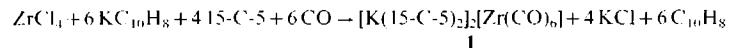


Ohne Annahmen über die Grundzustandskonformation gelang es durch den Vergleich von Alkylierungs- und Diels-Alder-Reaktionen mit **1** bzw. **2** den elektronischen Beitrag des Substituenten R zur Diels-Alder-Diastereoselektivität zu identifizieren. Wichtig ist eine π -Stapelung, wobei jedoch kein signifikanter Charge-Transfer auftritt. Dies folgt unter anderem daraus, daß für alle Substituenten, die aus sterischen oder elektronischen Gründen nicht zur π -Stapelung befähigt sind, ein linearer Zusammenhang zwischen den Alkylierungs- und den Diels-Alder-Selektivitäten resultiert.

$C_3S_3^{2-}$, hinter dieser Summenformel verbirgt sich das kleinstmögliche Thioxokohlenstoff-Dianion, das jetzt in Form mehrerer Salze, z. B. **1**, erhalten werden konnte. Aus der Röntgenstrukturanalyse von **1** lassen sich wertvolle Informationen über das Bindungssystem dieses Dianions mit ideal delokalisierten π -Elektronen gewinnen.

Kontinuierlich und reversibel zwischen 93 K und 30 K läßt sich die kritische Temperatur der Phasenumwandlung Normalleitung/Supraleitung des Hochtemperatursupraleiters $YBa_2Cu_3O_x$ in einem nichtstöchiometrischen Phasenbereich $YBa_2Cu_3O_x$ ($7 \geq x \geq 6.5$) über topotaktische Sauerstoffeinlagerung und -auslagerung steuern. Wasserstoff und Lithium können ebenfalls bei niedrigen Temperaturen in das Gitter des Supraleiters aufgenommen werden. ^7Li -NMR-Untersuchungen ergaben eine hohe Beweglichkeit der Li-Ionen bei Raumtemperatur.

Ein „reines“ Carbonylmetallat – nur Metall und CO – konnte jetzt auch von Zirconium erhalten werden, und zwar als Salz **1**. Die Synthese von **1** gelang nur in Gegenwart eines Komplexbildners für Alkalimetalle, z. B. eines Kronenethers wie [15]Krone-5 (15-C-5). Aus dem ^{91}Zr -NMR-Spektrum von $[\text{Zr}^{13}\text{CO}_6]\text{I}^-$ (99% ^{13}C) geht hervor, daß das Anion oktaedrisch gebaut ist.

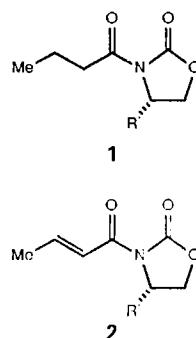


Die flüssigkristallinen Polysiloxane **1 bieten ein kontrollierbares Farbenspiel:** Bestrahlung eines Films mit sichtbarem Licht bewirkt eine blaßgelbe, Bestrahlung des gelben Films mit UV-Licht eine tiefrote Farbe. Wird ein gelber Film bei -20°C mit UV-Licht bestrahlt, wird er blau, bei anschließender Bestrahlung mit sichtbarem Licht wieder gelb. Der blaue Film ist unter Lichtausschluß bei -20°C stabil, wird aber beim Erwärmen auf über -10°C rot.

R. W. Hoffmann*, J. Lanz,
R. Metternich, G. Tarara, D. Hoppe*

Angew. Chem. 99 (1987) **1196** ... 1197

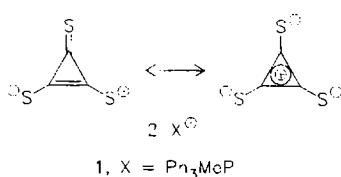
Abschätzung der konfigurativen Stabilität chiraler Organometallreagentien



D. A. Evans*, K. T. Chapman,
D. T. Hung, A. T. Kawaguchi

Angew. Chem. 99 (1987) **1197** ... 1199

π -Solvatation von aromatischen Ringen im Übergangszustand – ein elektronischer Beitrag zur Diastereoselektivität von Diels-Alder-Reaktionen



G. Baum, F.-J. Kaiser, W. Massa,
G. Seitz*

Angew. Chem. 99 (1987) **1199** ... 1201

Trithiodeltat, ein neues, aromatisches Thioxokohlenstoff-Dianion

H. Eickenbusch, W. Paulus, E. Gocke,
J. F. March, H. Koch, R. Schöllhorn*

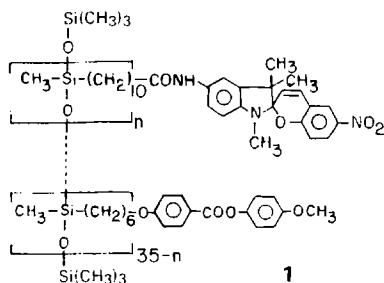
Angew. Chem. 99 (1987) **1201** ... 1203

Steuerung der supraleitenden Eigenschaften von $YBa_2Cu_3O_x$ über topotaktische Redoxreaktionen

K. M. Chi, S. R. Frerichs,
S. B. Philson, J. E. Ellis*

Angew. Chem. 99 (1987) **1203** ... 1204

Hexacarbonylzirconat(2-), $[\text{Zr}(\text{CO})_6]^2^-$: Der erste binäre Carbonylkomplex von Zirconium



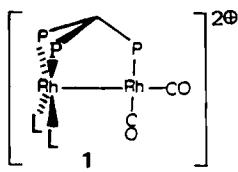
I. Cabrera, V. Krongauz*,
H. Ringsdorf*

Angew. Chem. 99 (1987) **1204** ... 1206

Photo- und thermochromie flüssigkristalline Polysiloxane

Violette Farbe und starker Dichroismus bei einer Hauptgruppenelementverbindung sind überaus ungewöhnlich. Laut Röntgenstrukturanalyse bei -96°C läßt sich das schon von *Wittig et al.* synthetisierte $\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_5)_5$ als quadratische Pyramide beschreiben und ist somit dem (farblosen!) $\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_5$ sehr ähnlich. Optische Untersuchungen ergaben, daß die Lichtanregung in der Basisebene der quadratischen Pyramide stattfindet. Es wird ein Charge-Transfer-Übergang vom Ligand zum Bismutatom vorgeschlagen.

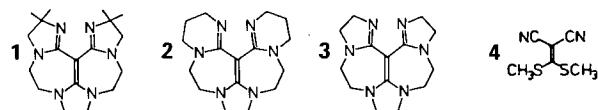
Starker Donor-Acceptor-Charakter kennzeichnet die Rh-Rh-Bindung in **1** mit zwei koordinativ ungesättigten, benachbarten Rh^{+} -Zentren. Das „offenere“, nahezu quadratisch-pyramidal koordinierte Rh-Zentrum wird dadurch so elektronenarm, daß sich CO bei der Reaktion mit **1** ($\text{L} = \text{MeCN}$) an das quadratisch koordinierte Rh-Zentrum addiert. Ein zu **1** analoger Komplex katalysiert Hydrierungen.



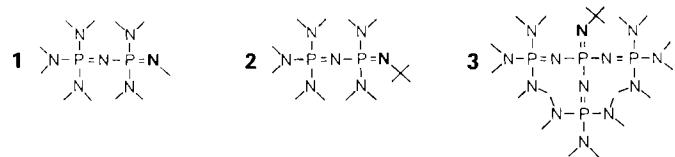
Die erzwungene Planarität der Kationen $1-\text{H}^{\oplus}$ und $2-\text{H}^{\oplus}$ macht **1** und **2** zu deutlich stärkeren Basen, als es die entsprechenden offenkettigen Diaminovinamide sind. Sie interessieren deshalb vor allem als Protonenfänger in aprotischen Lösungsmitteln. Edukte für die Synthese sind so wohlfeile Reagenzien wie Triethylentetramin, Malonsäuredinitril und Ammoniumchlorid.



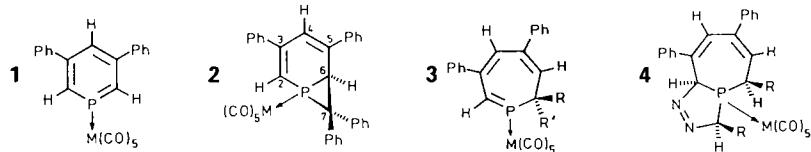
Thermodynamisch sehr starke und kinetisch aktive „Protonenschwämme“ sind die Pentacyclen **1–3**, die durch symmetrischen Aufbau aus **4** erhältlich sind. Sie weisen darüber hinaus eine verhältnismäßig hohe Nucleophilie auf. Die intramolekulare H-Brücke in $1-\text{H}^{\oplus}$ ist trotz eines extrem kurzen Abstands zwischen den beteiligten N-Atomen (254.1 pm) unsymmetrisch.



Die wohl stärksten ungeladenen Stickstoffbasen sind leicht zugängliche, ungewöhnlich beständige Oligophosphazene wie **1–3** ($\text{pK}_{\text{a}}(\text{H}_2\text{O}) \approx 29–30$). Sie sind effiziente, wenig nucleophile Dehydrohalogenierungsreagentien für primäre und sekundäre Halogenide. Ihre Stabilität zeigt sich unter anderem darin, daß **1** erst bei 160°C in D_2O hydrolysiert wird und **2** und **3** sogar unter diesen Bedingungen 20 h unverändert bleiben.



$\lambda^3\sigma^3$ - und $\lambda^3\sigma^2$ -Phosphor können bei pericyclischen Reaktionen ineinander umgewandelt werden. Dies wird durch die Produkte der Reaktion von **1** mit Diazoalkanen erneut belegt. Während **2** das erwartete Phosphanorcaradien ist, kann die Bildung von **4** nur durch 1,3-dipolare Cycloaddition eines zweiten Moleküls Diazoalkan an **3**, das Valenzisomer von **2** ($\text{Ph}_2 \Rightarrow \text{H}, \text{R}$), erklärt werden ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}$).



A. Schmuck, J. Buschmann,
J. Fuchs, K. Seppelt*

Angew. Chem. 99 (1987) 1206...1207

Struktur und Farbe von Pentaphenylbis-mut

H. El-Amouri, A. A. Bahsoun,
J. Fischer, J. A. Osborn*

Angew. Chem. 99 (1987) 1208...1209

Synthese und katalytische Eigenschaften einseitig offener, zweikerniger Rh^{+} -Komplexe und Struktur von $[\text{Rh}_2(\text{CO})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2|\text{CH}(\text{PPh}_2)_3]\text{-}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$

R. Schwesinger*

Angew. Chem. 99 (1987) 1209...1210

Tricyclische 2,4-Diaminovinamide – leicht zugängliche, sehr starke CHN-Basen

R. Schwesinger*, M. Mißfeldt,
K. Peters, H. G. von Schnering

Angew. Chem. 99 (1987) 1210...1212

Neuartige, sehr stark basische, pentacyclische „Protonenschwämme“ mit Vinamidinstruktur

R. Schwesinger*, H. Schlemper

Angew. Chem. 99 (1987) 1212...1214

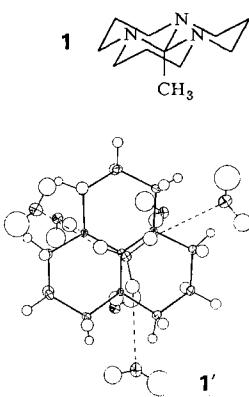
Peralkylierte Polyaminophosphazene – extrem starke neutrale Stickstoffbasen

G. Märkl*, H. J. Beckh, M. L. Ziegler,
B. Nuber

Angew. Chem. 99 (1987) 1214...1216

Valenzisomerie zwischen 1-Phosphanorcaradienen und 1-Phospha-2H-tropylienen (2H-Phosphhepinen)

Die Rotationsbarriere einer Methylgruppe auf den Kopf stellen können geeignete angeordnete Wassermoleküle, wie Kristallstrukturergebnisse des Orthoamids 1 ergaben. Im Trihydrat 1' nimmt die Methylgruppe nahezu ekliptische Konformation ein, während für die wasserfreie Verbindung die übliche gestaffelte Konformation gefunden wurde. Die für diese Umkehrung erforderliche H · · O-Bindungsstärke der C-H · · O-Brücken von ca. 1.8 kcal mol⁻¹ ergeben quantenmechanische Berechnungen erst bei Berücksichtigung von Korrelationseffekten.

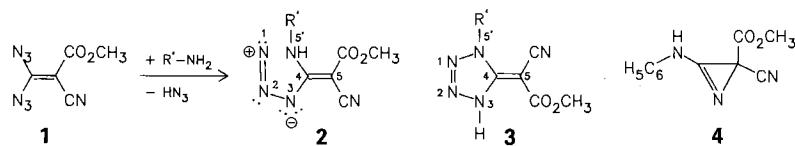


P. Seiler, G. R. Weisman*, E. D. Glendening, F. Weinhold*, V. B. Johnson, J. D. Dunitz*

Angew. Chem. 99 (1987) 1216 ... 1218

Eine C³_{sp}-gebundene Methylgruppe in ekliptischer Konformation; experimenteller und theoretischer Nachweis von C-H · · O-Wasserstoffbrücken

1,5'-Ringschluß zu 3 und N₂-Eliminierung mit Nitrenaddition an die C=C-Bindung zu 4 – dies sind die Reaktionsmöglichkeiten, die Vinylaziden 2 offenstehen, wenn der Substituent in 4-Position eine NHR'-Gruppe ist, die in die Reaktion einbezogen werden kann. Bisher waren von in der 4-Position donorsubstituierten Vinylaziden nur 1,5- und 3,5-Ringschlüsse bekannt. Die Azide 2 lassen sich leicht aus dem Cyanacrylsäuremethylester 1 und primären Arylaminen herstellen.

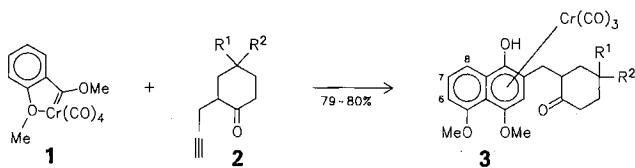


R. W. Saalfrank*, M. Fischer, U. Wirth, H. Zimmermann*

Angew. Chem. 99 (1987) 1218 ... 1219

(E)-2-(1-Aryl-4,5-dihydro-1H-tetrazol-5-yliden)-2-cyanessigsäure-methylester aus 3,3-Diazido-2-cyanacrylsäure-methylester und primären aromatischen Aminen

Das große Potential von Organometallverbindungen in der Organischen Synthese zeigte sich einmal mehr bei einer neuen Anthracyclononsynthese. Der Carbenkomplex 1 reagiert mit dem Alkin 2 unter Bildung des Produkts 3, das die Ringe A, C und D enthält. Nach Abspaltung des Cr(CO)₃-Fragments wird Ring B geschlossen (R¹, R² = OCH₂CH₂O).

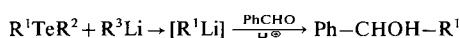


K. H. Dötz*, M. Popall

Angew. Chem. 99 (1987) 1220 ... 1221

Anthracyclonon-Ring-C-Synthese via Chelat-Carben-Komplexe

Verbindungen vom Typ RLi mit R = PhC≡C, PhCH₂, Ph, CH₂=CHCH₂, Alkyl, Me₃SICH₂, PhCH₂OCH₂ usw. lassen sich wie unten skizziert auf einem Umweg leicht bei tiefen Temperaturen erzeugen. Bei einer Eintopf-Variante werden die Telluride direkt aus Alkylhalogeniden und Telluroaten RTeLi gewonnen. Das Verfahren empfiehlt sich besonders, wenn der konventionelle Lithium-Halogen-Austausch nicht möglich ist.

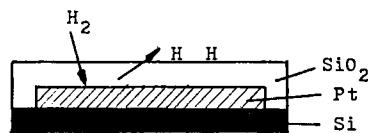


T. Hiiro, N. Kambe*, A. Ogawa, N. Miyoshi, S. Murai, N. Sonoda*

Angew. Chem. 99 (1987) 1221 ... 1222

Lithium-Tellur-Austausch: ein neuer Zugang zu Organolithiumverbindungen

Vergiftungsresistente Edelmetall-Katalysatoren herzustellen ist eine mögliche Perspektive folgender Befunde: Cyclohexen läßt sich an SiO₂/Pt/Si-Schicht-katalysatoren (unten schematisch skizziert) in Gegenwart von H₂ zu Benzol und Cyclohexan umsetzen – genauso wie an Pt/Si-Katalysatoren, lediglich die Aktivität ist um den Faktor 100 geringer. Zwischen 0 und 30 nm SiO₂-Deckschichtdicke sinkt die Aktivität exponentiell, danach bleibt sie bis 2200 nm konstant. Die Ergebnisse sprechen dafür, daß nicht die Übergangsmetalloberfläche, sondern „aktiver Wasserstoff“ (Wasserstoffatome) die katalytisch aktive Spezies ist.



J. M. Cogen, K. Ezaz-Nikpay, R. H. Fleming, S. M. Baumann, W. F. Maier*

Angew. Chem. 99 (1987) 1222 ... 1224

Katalytische Dehydrierung von Cyclohexen an SiO₂-überschichteten Platin-Katalysatoren

Neue Bücher

<i>Proteinchemie en vogue</i>	B. Gutte
Practical Protein Chemistry – a Handbook	<i>Angew. Chem.</i> 99 (1987) 1225
A. Darbe	
Protein Engineering	H.-G. Gassen
M. Inouye, R. Sarma	<i>Angew. Chem.</i> 99 (1987) 1225
Chemical Modification of Enzymes, Active Site Studies	G. Spiteller
J. Eyzaguirre	<i>Angew. Chem.</i> 99 (1987) 1226
The Practice of Enantiomer Separation by Capillary Gas Chromatography	F. Lingens
W. A. König	<i>Angew. Chem.</i> 99 (1987) 1226
Regulation of Secondary Metabolite Formation. Proceedings of the Sixteenth Workshop Conference Hoechst, Gracht Castle, 12–16 May 1985	F. Vögtle, W. Orlia
H. Kleinkauf, H. von Döhren, H. Dornauer, G. Nesemann	<i>Angew. Chem.</i> 99 (1987) 1227
Organische Chemie	O. Ermer
S. H. Pine, J. B. Hendrickson, D. J. Cram, G. S. Hammond	<i>Angew. Chem.</i> 99 (1987) 1227
Strukturen organischer Moleküle.	M. H. J. Koch
P. Rademacher, M. Klessinger	<i>Angew. Chem.</i> 99 (1987) 1229
EXAFS: Basic Principles and Data Analysis	H. W. Spiess
B. K. Teo	<i>Angew. Chem.</i> 99 (1987) 1229
High Resolution NMR Spectroscopy of Synthetic Polymers in Bulk	K.-L. Kompa
R. A. Komoroski	<i>Angew. Chem.</i> 99 (1987) 1230
Lasers in Chemistry	
D. L. Andrews	

Neue Geräte und Chemikalien A-356

Bezugsquellen A-365

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

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. Gölitz, G. Kruse, E. Weber mit E. Schweikart
Pappelallee 3, D-6940 Weinheim
Tel. (06201) 602315
Telex 465516 vchwh d, Telefax (06201) 602328

Verlag und Anzeigenabteilung:

VCH Verlagsgesellschaft mbH
Postfach 1260/1280, D-6940 Weinheim
Tel. (06201) 602-0

Telex 465516 vchwh d, Telefax (06201) 602328

Erscheinungsweise:

Monatlich.
Bestellungen richten Sie bitte an Ihre Buchhandlung oder unmittelbar an den Verlag.

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

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

Bezugspreise (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.