

ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

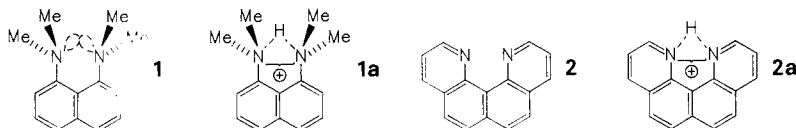
100 (1988) 7

Das Titelbild zeigt die schillernden Farbeffekte, die durch die Streuung von weißem Licht an einprozentigen Tensidlösungen erzielt werden können. Die auftretenden Farben hängen vom Streuwinkel ab. Die ebenfalls zu beobachtenden Interferenzen sind die Folge von geordneten micellaren Strukturen mit einer Ausdehnung, die im Bereich der Wellenlängen von sichtbarem Licht liegt. Ähnliche Effekte beschrieben kürzlich *N. Satoh* und *K. Tsujii* (*J. Phys. Chem.* 91 (1987) 6629). Mehr über die oft verblüffenden Eigenschaften von Tensidlösungen berichten *H. Hoffmann* und *G. Ebert* in einem Aufsatz auf den Seiten 933 ff. – Titelbildgestaltung: Illustration & Design, Mannheim.



Aufsätze

Mit kooperativen räumlichen Wechselwirkungen der eng benachbarten basischen Zentren hängt die völlig unerwartete hohe Basizität von „Protonenschwämmen“ wie **1** und **2** zusammen. Maßgeblich sind einerseits die starke sterische Spannung und die destabilisierende Überlappung der einsamen Elektronenpaare in **1** und **2** und andererseits die starke $N \cdots H \cdots N$ -Wasserstoffbrücke bei der Monoprotonierung zu **1a** bzw. **2a**, die die sterische Spannung vermindert. **1**, der klassische Protonenschwamm, wird außerordentlich langsam protoniert und deprotoniert. **2**, ein neuer Typ ohne jegliche hydrophobe Abschirmung, ist dagegen eine sehr starke und zugleich kinetisch aktive Base.



Jeder Leser chemischer Veröffentlichungen kennt sie, die „Vibrationsellipsoide“ in Strukturzeichnungen, die aus Röntgenstrukturanalysen resultieren. Welche Schlüsse man jedoch aus ihnen ziehen kann – vorausgesetzt, die zugrundeliegenden Parameter werden mit der gebotenen gewissenhaftigkeit interpretiert –, das ist wohl weniger gut bekannt. In diesem Beitrag wird gezeigt, welche Aussagen über Bewegungen starrer Moleküle, größere interne Bewegungen nicht-starrer Moleküle und etwaige Fehlordnungen in Kristallen auf der Grundlage von Röntgenstrukturanalysen möglich sind.

H. A. Staab*, T. Saupe

Angew. Chem. 100 (1988) **895**...909

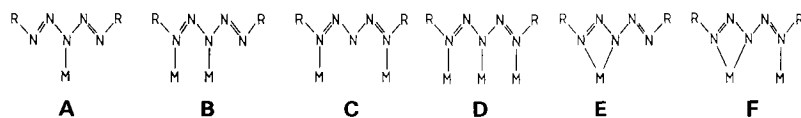
„Protonenschwamm“-Verbindungen und die Geometrie von Wasserstoffbrücken: Aromatische Stickstoffbasen mit ungewöhnlicher Basizität

J. D. Dunitz*, E. F. Maverick*,
K. N. Trueblood*

Angew. Chem. 100 (1988) **910**...926

Atombewegungen in Molekulkristallen aus Beugungsmessungen

Ein, zwei oder drei der fünf Stickstoffatome des Anions von *p*-Tolyl-N=N-NH-N=N-*p*-Tolyl können an der Komplexbildung von Metallkomplexfragmenten beteiligt sein. Bisher wurden die Koordinationsweisen A–F röntgenographisch nachgewiesen. Damit sind jedoch die Möglichkeiten von Tol(N₅)Tol[−] sicherlich nicht erschöpft – eine Annahme, die weitere Untersuchungen initiieren sollte.



Mit immer neuen Überraschungen warten Tensidlösungen auf. So können Kohlenwasserstoffe wie Pentan „gelieren“, wenn man 0.5–1% einer wässrigen Tensidlösung zugibt (siehe Photo). Die Struktur eines solchen Gels läßt sich folgendermaßen beschreiben: Polyeder, deren Wände aus Tensidmolekülen bestehen, sind mit dem Kohlenwasserstoff gefüllt, und in den schmalen Zwischenräumen zwischen ihnen befindet sich das Wasser. Auch die anderen in diesem Beitrag beschriebenen Phänomene lassen sich physikalisch und chemisch erklären.



J. Beck*, J. Strähle

Angew. Chem. 100 (1988) **927** ... 932

Das Pentazadienid-Ion als Ligand in Metallkomplexen

H. Hoffmann*, G. Ebert

Angew. Chem. 100 (1988) **933** ... 944

Tenside, Micellen und faszinierende Phänomene

Wege zu vielversprechenden Enzymen, die in der Natur nicht vorkommen, werden durch Manipulationen am aktiven Zentrum eröffnet. So läßt sich das aktive Zentrum natürlicher Proteine außer durch ortsspezifische Mutagenese auch chemisch umwandeln. „Thiolsubtilisin“, chemisch erzeugt, hat sich bereits bei Peptidkupplungen bewährt. Hochreaktive „halbsynthetische Enzyme“ entstehen durch Einbau von Coenzymanaloga in das aktive Zentrum; ein Beispiel ist Flavo-GAPDH, d. h. Glycerinaldehyd-3-phosphat-Dehydrogenase mit kovalent gebundenem 7-Bromacetyl-10-methylisoalloxazin.

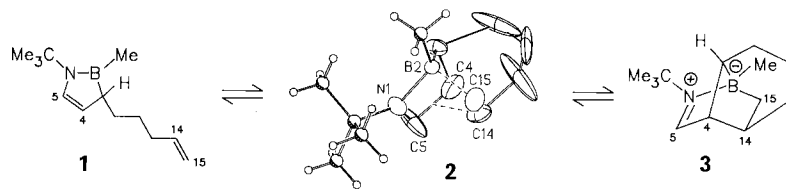
E. T. Kaiser*

Angew. Chem. 100 (1988) **945** ... 955

Katalytische Aktivität von Enzymen mit modifiziertem aktivem Zentrum

Zuschriften

Eine Zwischenstufe und dennoch kristallin isolierbar ist **2**, über das die reversible, temperaturabhängige Umlagerung **1** ⇌ **3** abläuft. Die für **2** röntgenographisch erhaltenen Schwingungsellipsoide lassen die Bewegungsabläufe der Umlagerung deutlich erkennen.

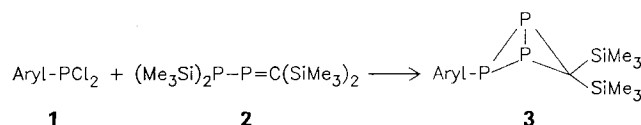


G. Schmid*, W. Meyer-Zaika,
R. Boese, N. Augart

Angew. Chem. 100 (1988) **956** ... 957

Reversible Knüpfung und Öffnung einer Bor-Kohlenstoff-Bindung

Kein 1,2,3-Triphosphabutadien, sondern das „Schmetterlingsmolekül“ **3** entsteht bei der Reaktion von **1** und **2**. Die Bindung zwischen den Brückenkopf-P-Atomen von **3** ist nur 2.136 Å lang. Vermutlich wird **3** durch intramolekulare [2+2]-Cycloaddition des eigentlich erwarteten Triphosphabutadiens gebildet (Aryl = 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl).

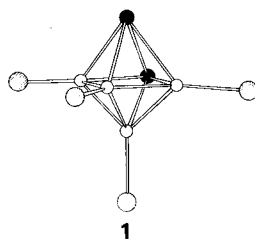


R. Appel*, B. Niemann, M. Nieger

Angew. Chem. 100 (1988) **957** ... 958

Das erste Triphosphabicyclobutan
Hinweise auf ein 1,2,3-Triphosphabutadien

Heteroatom-Bor-Cluster mit Phosphor als Heteroelement entstehen bei der Copolyolyse von Halogenboranen und Halogenphosphanen. Aus B_2Cl_4 und PCl_3 erhält man hauptsächlich das Diphosphahexaboran $P_2(BCl)_4$ **1**, das in Einklang mit den Wade-Regeln eine *closo*-Verbindung mit Oktaederstruktur ist.

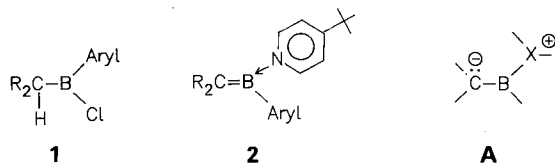


W. Haubold*, W. Keller, G. Sawitzki

Angew. Chem. 100 (1988) **958**...959

Das erste *closo*-Diphosphahexaboran $P_2B_4Cl_4$

Als Methylborane, deren Elektronenmangel intermolekular ausgeglichen wird, lassen sich die intensiv farbigen Pyridinaddukte **2** bezeichnen, die aus den Halogenboranen **1** über die THF-Addukte erhalten wurden. Der Doppelbindungscharakter der C-B-Bindung zeigt sich beispielsweise in den unterschiedlichen chemischen Verschiebungen der beiden Benzoleinheiten des Fluorenylidengerüsts R_2C . Die Verschiebung von C9 spricht allerdings auch für eine große Bedeutung der Grenzstruktur **A** (Aryl = 2,4,6-Triisopropyl-, 2,3,5,6-Tetramethyl-, 2,4,6-Trimethylphenyl).

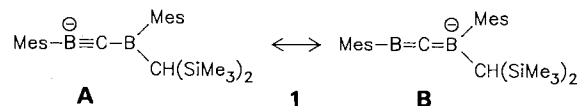


H. Lukasch, G. Schmidt-Lukasch, U. Lippold, A. Berndt*

Angew. Chem. 100 (1988) **959**...961

Lewis-Basen-Addukte von Methylboranen

133.9(6) pm, das ist die Länge der bisher kürzesten B-C-Bindung. Sie wurde in **1** gefunden und belegt die Bedeutung der Grenzstruktur **A**. Aber auch die Grenzstruktur **B** ist für die Beschreibung von **1** wichtig, wie aus der Länge der zweiten B-C-Bindung folgt, die deutlich geringer ist als die einer B-C-Einfachbindung. Beide Beobachtungen gemeinsam unterstreichen die elektronische Ähnlichkeit von **1** mit dem Propargyl/Allyl-Kation.

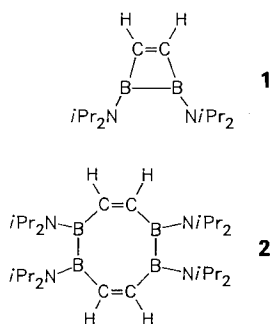


R. Hunold, J. Allwohn, G. Baum, W. Massa, A. Berndt*

Angew. Chem. 100 (1988) **961**...963

Verbindungen mit partieller Bor-Kohlenstoff-Dreifachbindung

Ein *cyclo*-Organoboran der Summenformel $(CR^1)_4(BR^2)_4$ und nicht ein Carbaboran entsteht aus **1** in Gegenwart von H_2 und Lindlar-Katalysator. Dies ist auf die Verwendung von Diisopropylaminogruppen als Substituenten R^2 zurückzuführen. **2** weist einen nichtplanaren achthedrigen Ring und eine kristallographisch bedingte zweizählige Achse auf ($R^1 = H$).

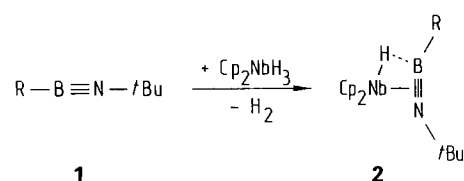


A. Krämer, H. Pritzkow, W. Siebert*

Angew. Chem. 100 (1988) **963**...964

Synthese und Struktur eines 1,2,5,6-Tetrahydro-1,2,5,6-tetraborocins

Für die mit Acetylenen isoelektronischen Iminoborane konnte erstmals side-on-Bindung an ein Übergangsmetallatom nachgewiesen werden. Mit dem Komplex Cp_2NbH_3 reagieren die Iminoborane **1a,b** zu den Addukten **2a,b** (**a**, $R = tBu$, **b**, $R = Me_3Si(tBu)N$).



E. Bulak, G. E. Herberich, I. Manners, H. Mayer, P. Paetzold*

Angew. Chem. 100 (1988) **964**...965

Synthese und Struktur von $[Cp_2NbH(tBuB≡NtBu)]$, einer Verbindung mit side-on koordiniertem Iminoboran

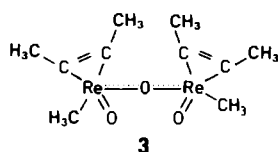
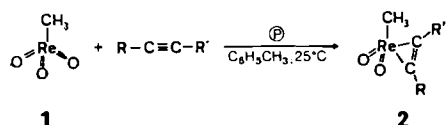
2.218 Å für O...O in Übergangsmetall-Sauerstoff-Polyedern – das ist ein Rekord! Gehalten wird er von Hochdruck-NaNb₃O₈. Ähnlich kurze Kontakte zwischen nicht aneinander gebundenen O-Atomen treten auch in den Strukturen der Hochdruckphasen NbBO₄ (2.222 Å) und NaTa₃O₈ (2.225 Å) auf. NaNb₃O₈ und NaTa₃O₈ kristallisieren in einer neuartigen Tunnelstruktur: Dodekaeder und verzerrte pentagonale Bipyramiden sind so miteinander verknüpft, daß Kanäle entstehen, in denen sich die Na⁺-Ionen befinden.

K.-J. Range*, M. Wildenauer,
A. M. Heyns

Angew. Chem. 100 (1988) **973**...975

Extrem kurze nichtbindende Sauerstoff-Sauerstoff-Abstände: Die Kristallstrukturen von NbBO₄, NaNb₃O₈ und NaTa₃O₈

Als ausgezeichnetes Edukt für die Synthese von Rheniumkomplexen mit π -Alkin-Liganden erwies sich Methylrhenium(VII)-oxid **1**. Wie unten skizziert, läßt sich die sauerstoffabstrahierende Wirkung von polymergebundenem Triphenylphosphan **Ⓟ** zur Gewinnung der neuen Komplexe **2** nutzen. Nach theoretischen Arbeiten war die Existenz solcher Re^V-Verbindungen recht unwahrscheinlich. Reduktion von **2**, R = R' = Me, führt zum ersten Re^{IV}-Alkin-Komplex **3**.

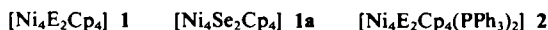


J. K. Felixberger, J. G. Kuchler
E. Herdtweck, R. A. Paciello,
W. A. Herrmann*

Angew. Chem. 100 (1988) **975**...978

Alkin-Koordination an Organorheniumoxide mit Rhenium in hohen Oxidationsstufen

Ni-Ni-Bindungen in **1** und keine Ni-Ni-Bindungen in **2**, dafür sprechen die Röntgenstrukturanalysen von **1a** und **2**. Die Komplexe **1** und **2** entstehen gemeinsam bei der Reaktion von [NiCp(PPh₃)Cl] mit E(SiMe₃)₂ (**a**, E = Se; **b**, E = Te). **2** ist aber auch aus **1** und PPh₃ zugänglich. Bei dieser Umsetzung werden alle Bindungen des quadratischen Ni₄-Clusters von **1** gebrochen, und aus den μ_4 -E-Brücken werden μ_3 -E-Brücken.

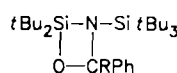


D. Fenske*, A. Höltnagel,
K. Merzweiler

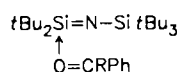
Angew. Chem. 100 (1988) **978**...979

Zur Reaktion von [NiCp(PPh₃)Cl] mit E(SiMe₃)₂; die Strukturen von [Ni₄Se₂Cp₄] und [Ni₄E₂Cp₄(PPh₃)₂] (E = Se, Te)

Das metastabile *t*Bu₂Si=N-Si*t*Bu₃ reagiert mit Benzaldehyd in Pentan schon bei -125°C zum Oxaazasilacyclobutan **1a**; mit Benzophenon entsteht dagegen bei -78°C nur das dunkelrote Addukt **2**, das selbst bei Raumtemperatur und darüber nicht zu **1b** weiterreagiert. Charakteristisch ist für **2** ein ungewöhnlich großer Si-O- und ein kleiner C-O-Abstand (1.927(2) bzw. 1.254(3) Å), d.h. die Bindung zwischen den Reaktanten ist locker.



1a, R = H
1b, R = Ph



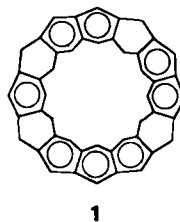
2, R = Ph

N. Wiberg*, K. Schurz,
G. Müller*, J. Riede

Angew. Chem. 100 (1988) **979**...981

„Wittig-Reaktionen“ ungesättigter Siliciumverbindungen >Si=Y : Isolierung und Struktur möglicher Zwischenprodukte

Eine Benzol-, eine Anthracen- und zwei Naphthalin-Einheiten, verbunden über 1,4-Cyclohexadien-Baugruppen, charakterisieren die Struktur des Makropolycyclus **1**, der durch sukzessive O₂- und H₂O-Abspaltung aus einem Vorläufer hergestellt werden kann. **1** dürfte den Zugang zu faszinierenden Kohlenwasserstoffen wie [12]Cyclacenen und [12]Belten eröffnen.

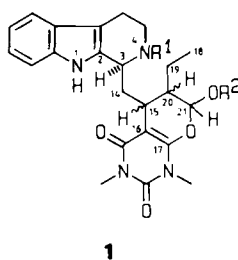


P. R. Ashton, N. S. Isaacs,
F. H. Kohnke, A. M. Z. Slawin,
C. M. Spencer, J. F. Stoddart*,
D. J. Williams

Angew. Chem. 100 (1988) **981**...983

Auf dem Weg zu [12]Collaren

Strictosidin, eine Schlüsselverbindung in der Biosynthese von über tausend Alkaloiden, ist bisher noch nicht totalsynthetisch erhalten worden. Durch Tandem-Knoevenagel/Hetero-Diels-Alder-Reaktion wurden nun die diastereomeren (gut trennbaren) Analoga vom Typ **1** hergestellt (R¹ = Benzyloxycarbonyl, R² = Benzyl) und zu Indolalkaloiden umgesetzt.

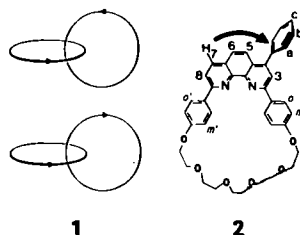


L.-F. Tietze*, J. Bachmann, W. Schul

Angew. Chem. 100 (1988) **983**...985

Synthese von Strictosidin-Analoga durch Hetero-Diels-Alder-Reaktion und deren biomimetische Umsetzung zu Indolalkaloiden

Zwei Ringe mit Vorzugsrichtung als Kettenglieder, die sich auf zwei Arten vereinigen lassen – das ist das Bauprinzip topologisch chiraler [2]Catenanden 1. Eine solche Verbindung mit 2 als den beiden Einzelringen konnte jetzt durch Templat-Synthese über den Kupfer(I)-Komplex hergestellt werden. Die Chiralität des Komplexes wird durch das ^1H -NMR-Spektrum in Gegenwart von Pirkles Reagens belegt.

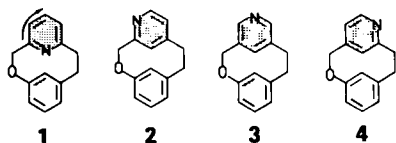


D. K. Mitchell, J.-P. Sauvage*

Angew. Chem. 100 (1988) **985**...987

Ein topologisch chiraler [2]Catenand

Wie wird sich der Circular dichroismus ändern, wenn das Stickstoffatom des helicalen Pyridinophans 1 sukzessive andere Positionen im Sechsring einnimmt? Zur Beantwortung dieser Frage wurden die strukturisomeren Pyridinophane 1–4 in einer Zweistufensynthese hergestellt und untersucht. Die so erhaltenen Struktur-Chiroptik-Beziehungen sind eine Herausforderung für theoretisch arbeitende Chemiker.



K. J. Przybilla, F. Vögtle*,
M. Nieger, S. Franken

Angew. Chem. 100 (1988) **987**...989

Einfluß der Chromophororientierung auf den Circular dichroismus isomerer helicaler Moleküle

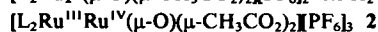
Enantiomerentrennung durch Gaschromatographie in wenigen Minuten und bei Temperaturen zwischen 45 und 130°C ist nun für Verbindungen, die keine H-Brücken bilden können, möglich. An peralkylierten oder partiell alkylierten und acylierten Cyclodextrinen wurden Trennfaktoren zwischen 1.021 und 1.279 erreicht. Die Enantioselektivität der stationären Phase beruht – zumindest teilweise – auf Inclusionseffekten.

W. A. König*, S. Lutz, G. Wenz

Angew. Chem. 100 (1988) **989**...990

Modifizierte Cyclodextrine – neue, hochenantioselektive Trennphasen für die Gaschromatographie

Trotz Erhöhung der Ru-Ru-Bindungsordnung von 1.0 auf 1.5 wird beim Übergang vom Ru_2^{III} -Komplex 1 zum $\text{Ru}^{\text{III}}\text{Ru}^{\text{IV}}$ -Komplex 2 – es wird ein Elektron aus einem antibindenden Molekülorbital entfernt – eine Verlängerung der Ru-Ru-Bindung um 0.084 Å beobachtet. Der rotviolette, diamagnetische Zweikernkomplex 1 wird von starken Säuren (2 M HCl) an der μ -Oxo-Brücke protoniert, wobei der entsprechende μ -Hydroxo-Komplex entsteht, in dem die Ru^{III} -Zentren (d^5 , low spin) antiferromagnetisch gekoppelt sind ($J = -218 \text{ cm}^{-1}$).

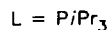
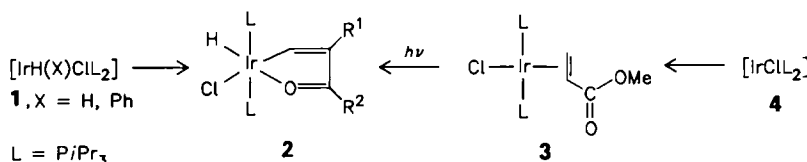


P. Neubold, K. Wiegardt*,
B. Nuber, J. Weiss

Angew. Chem. 100 (1988) **990**...992

μ -Hydroxo- und μ -Oxo-bis(μ -acetato)diruthenium-Komplexe mit schwachen intramolekularen Ru...Ru-Wechselwirkungen

Der Nachweis eines Olefin-Metall-Komplexes als Primärprodukt der Reaktion eines Olefins mit einem koordinativ ungesättigten Komplexfragment ist ebenso überraschend wie der Befund, daß das Produkt einer C–H-Addition stabiler ist als der entsprechende Olefinkomplex. Ausgehend von den fünf-fach koordinierten Hydrido-iridium(III)-Verbindungen 1 entstehen mit Olefinen des Typs $\text{H}_2\text{C}=\text{CR}^1-\text{COR}^2$ ($\text{R}^1 = \text{H}, \text{Me}$; $\text{R}^2 = \text{Me}, \text{OMe}$) bei 80°C in praktisch quantitativer Ausbeute die Hydrido(vinyl)-Komplexe 2. Ein anderer Weg zu 2, $\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{OMe}$, geht von 4 aus. Mit Acrylsäuremethylester reagiert 4 bei Raumtemperatur zum quadratisch-planaren Olefin-Komplex 3, der bei Bestrahlung isomerisiert. Eine Rückreaktion findet weder thermisch noch photochemisch statt.



H. Werner*, T. Dirnberger, M. Schulz

Angew. Chem. 100 (1988) **993**...994

Darstellung oktaedrischer Hydrido(vinyl)iridium(III)-Komplexe durch C–H-Addition: Beispiel einer thermodynamisch begünstigten Umwandlung $[\text{M}(\text{CHR}=\text{CHX})] \rightarrow [\text{M}(\text{H})(\text{CR}=\text{CHX})]$

Zukunftsmusik? Daß die Krümmung spezieller Flächen in Molekülen einen Einfluß auf die Eigenschaften der Moleküle hat, ist z. B. von Zeolithen bekannt. Durch eine einheitliche Beschreibung von Proteinen und Enzymen auf einer ähnlichen Basis läßt sich deren Wirkungsweise in Biosystemen erklären. Als Anwendungsmöglichkeit des vorgestellten Konzepts sei das Design antiviraler Wirkstoffe genannt.

Z. Blum*, S. Lidin, S. Andersson

Angew. Chem. 100 (1988) **995**...997

Enzyme und Krümmung

Analoga der Tetrathiafulvalene, die als Bestandteile organischer Metalle und Supraleiter interessieren, sind die Titelverbindungen 2, die aus den Dihydrodiphosphaten 1 erhalten wurden. Die Röntgenstrukturanalyse des Tetrasulfids von 2, R = Et, ergab planare fünfgliedrige Ringe mit einem Diederwinkel von 4.22° und vollständig lokalisierte CC-Doppelbindungen (R = Me, Et, Ph).

N. Maigrot, L. Ricard,
C. Charrier, F. Mathey*

Angew. Chem. 100 (1988) **997**...998

Tetraphosphafulvalene

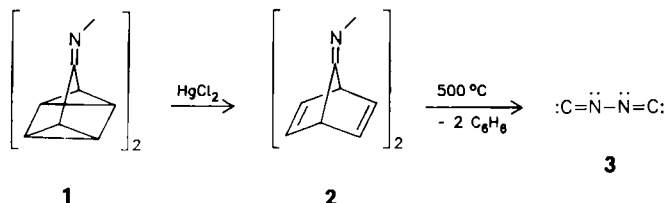


Diisocyan 3, das instabilste C₂N₂-Isomer, wurde bei der Blitzvakuumthermolyse von 2 erhalten. CNNC 3 ist laut Berechnungen etwa 65 kcal mol⁻¹ weniger stabil als Dicyan (NCCN) und polymerisiert in Lösung oberhalb -30°C. Das Azin 2 wurde aus Quadricyclanonazin 1 in 65% Ausbeute hergestellt. 3 konnte ¹³C- und ¹⁴N-NMR-spektroskopisch sowie massenspektrometrisch identifiziert werden.

T. van der Does, F. Bickelhaupt*

Angew. Chem. 100 (1988) **998**...1000

Diisocyan



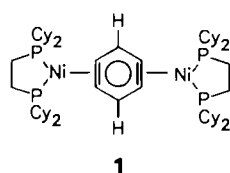
Die Reduktion von koordiniertem N₂ zu Ammoniak bei Atmosphärendruck und Raumtemperatur ist häufig untersucht worden. In allen Fällen verlief die Reduktion stöchiometrisch, erforderte hohe Anteile an Reduktionsmitteln oder mußte elektrochemisch bewerkstelligt werden. Nun wird über die photochemische Reduktion von N₂ zu NH₃ bei 1 atm N₂ und 30°C in wäßriger Lösung berichtet, und zwar in Gegenwart von Partikeln des Halbleiter-Systems CdS/Pt/RuO₂ (Anregung durch sichtbares Licht) und unter Katalyse durch den anionischen Distickstoff-Ruthenium(II)-Komplex [Ru(Hedta)N₂]^o (Hedta = Trianion der Ethylendiamintetraessigsäure).

M. M. Taqui Khan*, R. C. Bhardwaj,
C. Bhardwaj

Angew. Chem. 100 (1988) **1000**...1002

Photochemische Reduktion von N₂ zu NH₃ in wäßriger Lösung in Gegenwart von CdS/Pt/RuO₂-Partikeln sowie des Anions [Ru(Hedta)N₂]^o als Katalysator

Überraschend gut zugänglich ist der goldgelbe Ni⁰-Komplex 1 des unsubstituierten 1,2,4,5-Tetradehydrobenzols C₆H₂. In nur vier Stufen kann 1 aus [NiCl₂(PPh₃)₂] und 1,2-Dichlor-4-fluorbenzol synthetisiert werden. Die C₆H₂Ni₂-Einheit ist planar, und im C₆H₂-Ring sind die Winkel teilweise deformiert (Cy = Cyclohexyl).

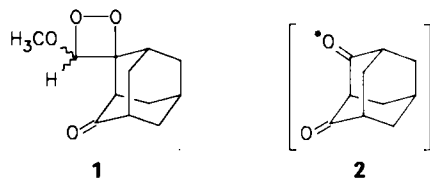


M. A. Bennett*, J. S. Drage,
K. D. Griffiths, N. K. Roberts,
G. B. Robertson,
W. A. Wickramasinghe

Angew. Chem. 100 (1988) **1002**...1004

Stabilisierung von 1,2,4,5-Tetradehydrobenzol durch Komplexbildung an zwei Nickel(0)-Zentren

meso-Diketone, in denen nur eine Carbonylgruppe elektronisch angeregt ist, müßten chiral sein. Auf dieser Überlegung basierte der Ansatz zur Synthese des ersten derartigen Moleküls. Aus dem optisch aktiven Dioxetan **1** (ee ca. 69%) wurde das angeregte Adamantandion **2** erhalten, dessen optische Aktivität jedoch experimentell nicht nachgewiesen werden konnte, denn die große räumliche Nähe der Carbonylgruppen ermöglicht eine sehr rasche Racemisierung im angeregten Zustand.

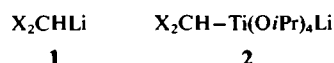


E. W. Meijer*, H. Wynberg

Angew. Chem. 100 (1988) **1004**...1005

Chiralität nur im angeregten Zustand

Eine Erhöhung der Zersetzungstemperatur um bis zu 90 K wird für die oft nur bei weniger als -100°C stabilen Köbrich-Reagentien vom Typ **1** ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) erreicht, wenn sie in at-Komplexe wie **2** überführt werden. Die Komplexe **2** zeichnen sich darüber hinaus durch eine beträchtliche Gruppierungsselektivität aus (Aldehyd > Keton, α -Aminoketon > Keton).



T. Kauffmann*, R. Fobker, M. Wensing

Angew. Chem. 100 (1988) **1005**...1006

Höhere Thermostabilität und Selektivität von Köbrich-Reagentien durch Transmetallierung

Selektiv blockiert werden Aldehydfunktionen in Gegenwart von Ketofunktionen durch leicht zugängliche Halogen(phosphan)übergangsmetallkomplexe wie **1**. Das Verhältnis der Methylierungsprodukte von Heptanal und 2-Hexanon konnte so von ca. 25 : 1 auf 1 : 9 umgekehrt werden. Ursache der Blockierung ist die durch spektroskopische Daten plausibel gemachte Bildung von Komplexen wie **2**.

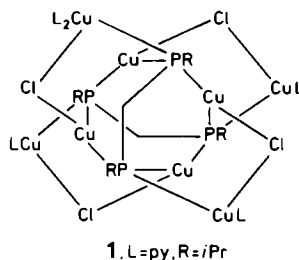


T. Kauffmann*, T. Abel, M. Schreer

Angew. Chem. 100 (1988) **1006**...1008

In-situ-Blockierung einer Aldehydfunktion durch Bildung von (α -Triphenylphosphoniumalkoxy)titan- oder -niobkomplexen

Ein achtegliedriger Cu_4P_4 -Ring und $\mu_3\text{PR}'$ -Einheiten mit verzerrt trigonal-bipyramidal koordinierten P-Atomen bestimmen die Struktur des Titelkomplexes **1.** Er läßt sich durch Umsetzung des zweizähligen Silylphosphans $\text{Me}_3\text{Si}(i\text{Pr})\text{PCH}_2\text{P}(i\text{Pr})\text{SiMe}_3$ mit CuCl im Verhältnis 1 : 4 sowie Pyridin im Überschuß herstellen.

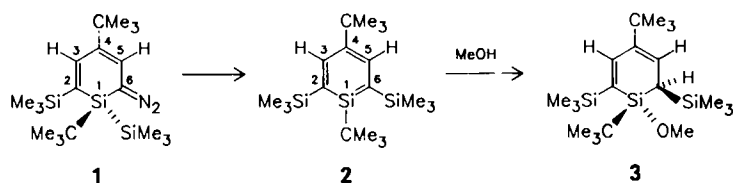


F. Gol, P. C. Knüppel, O. Stelzer*, W. S. Sheldrick

Angew. Chem. 100 (1988) **1008**...1009

$[\text{Cu}_8(i\text{PrPCH}_2\text{PiPr})_2\text{Cl}_4(\text{py})_6]$, ein neuartiger Cu^{I} -Cluster mit fünffach koordiniertem Phosphor in μ_3 -PRR'-Brücken ($\text{R} = i\text{Pr}, \text{R}' = \text{CH}_2\text{PiPr}$)

Sperrige Substituenten sorgen nicht immer für eine kinetische Stabilisierung. Anders ist es nicht zu erklären, daß die Titelverbindung **2** nur unterhalb -100°C stabil ist. **2** kann durch photochemische N_2 -Abspaltung aus **1** in einer Trapp-Mischung bei -110°C erzeugt und spektroskopisch charakterisiert werden. Mit Methanol reagiert **2** zum Addukt **3**.

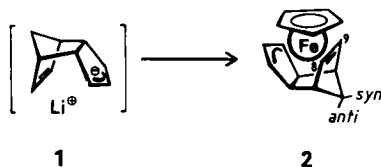


G. Märkl*, W. Schlosser

Angew. Chem. 100 (1988) **1009**...1011

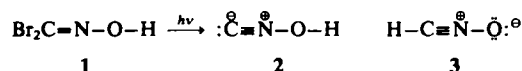
1,4-Di-*tert*-butyl-2,6-bis(trimethylsilyl)silabenzol, das erste in Lösung bis -100°C stabile Silabenzol

Nicht wie üblich durch Kunstgriffe beschleunigt werden muß die Retro-Diels-Alder-Reaktion bei der Lithium-Verbindung **1** – im Gegenteil! Bei **1** liegt der rare Fall vor, daß es reagiert, bevor es untersucht werden kann. Jetzt gelang es, **1** mit solvatisiertem Eisen(II)-chlorid als Titelverbindung **2** abzufangen. **2** interessiert auch im Hinblick auf eine mögliche Folgechemie: Es erinnert an Ferrocen, hat aber ein stark gestörtes π -System.



Die voraussetzungsfree Strukturbestimmung des Pseudooxids TiNF, eines hell- bis olivgrünen, luftstabilen und chemisch weitgehend inerten Pulvers, gelang durch Synchrotron-Pulverdiffraktometrie. TiNF hat Anatasstruktur und weist, auch nach elektronenmikroskopischen Befunden, keine Überstruktur auf. Synthetisiert wurde TiNF durch Ammonolyse von aktiviertem $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ mit einem trockenen, O_2 -freien NH_3 -Strom.

Fälschlich ist über viele Jahrzehnte der Knallsäure die Carboxim-Struktur **2** zugeschrieben worden. Heute weiß man, daß die Knallsäure als Formonitriloxid **3** aufzufassen ist. Die Darstellung des wirklichen Carboxims **2** – durch Bestrahlung von Dibromformoxim **1** in einer Ar-Matrix bei 12 K – schließt nun den Kreis. Damit sind alle vier „chemisch vernünftigen“ Isomere mit der Atomkombination C,H,N,O bekannt.



J. Blümel, F. H. Köhler*,
G. Müller, D. L. Wilkinson

Angew. Chem. 100 (1988) **1011** ... 1012

Blockieren der Retro-Diels-Alder-Reaktion durch Komplexbildung: η^5 -Cyclopentadienyl(η^5 -dicyclopentadienyl)eisen

C. Wüstefeld, T. Vogt, U. Löchner,
J. Strähle*, H. Fueß*

Angew. Chem. 100 (1988) **1013**

Synthese von TiNF und Strukturbestimmung durch Pulverdiffraktometrie mit Synchrotronstrahlung

G. Maier*, J. H. Teles,
B. A. Hess, Jr., L. J. Schaad

Angew. Chem. 100 (1988) **1014** ... 1015

Carboxim (Isoknallsäure)

• Korrespondenzautor

Neue Bücher

The Chemistry of the Metal-Carbon Bond.
Vol. 4: **The Use of Organometallic Compounds in Organic Synthesis**
F. R. Hartley

Membranrezeptoren und ihre Effektorsysteme
H. Repke, C. Liebmann

The Chemistry of Inorganic Homo- and Heterocycles
I. Haiduc, D. B. Sowerby

Two-Dimensional NMR Spectroscopy.
W. R. Croasmun, R. M. K. Carlson

H. Werner
Angew. Chem. 100 (1988) **1015**

M. Engelhard
Angew. Chem. 100 (1988) **1016**

P. P. Power
Angew. Chem. 100 (1988) **1016**

R. Boelens
Angew. Chem. 100 (1988) **1018**