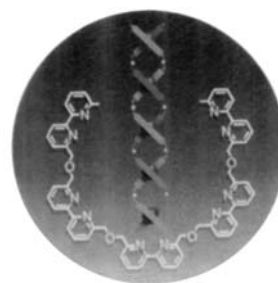


ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

100 (1988) 8

Das Titelbild zeigt schematisch ein Beispiel molekularer Selbstorganisation: In Lösung entstehen aus dem abgebildeten Penta(bipyridin) und Cu^{I} -Ionen spontan einfache Doppelhelix-Komplexe, sogenannte „Helicate“. Wird die Doppelhelix der natürlichen DNA durch Wasserstoffbrückenbindungen und Stapelwechselwirkungen zusammengehalten, so spielen bei dieser rudimentären, artifiziellen DNA Koordinationswechselwirkungen zwischen Cu^{I} und Bipyridin-Einheiten die entscheidende Rolle. Weitere Ligandenverlängerung sollte zu selbstorganisierenden Nanostrukturen führen. Das Feld ist offen für organisch-, anorganisch- und physikalisch-chemische sowie für biochemische Studien: Modifikationen der Repetiereinheit, Komplexierung anderer Metall-Ionen, Untersuchungen der kooperativen Bindung, der Dynamik der Doppelhelixbildung und -auflösung sowie der Wechselwirkung mit DNA und schließlich Konstruktion selbstorganisierender und -verstärkender molekularer Funktionseinheiten. Mehr über Helicate berichten *J.-M. Lehn* et al. auf S. 1121f.



Aufsätze

Zu den Begründern der „supramolekularen Chemie“ zählen *Charles J. Pedersen*, *Donald J. Cram* und *Jean-Marie Lehn*, die 1987 für ihre organisch-chemischen Grundlagenforschungen gemeinsam den Nobel-Preis für Chemie erhielten. Durch ihre Arbeiten rückte der Hohlraum von Molekülen in den Mittelpunkt des Interesses vieler Chemiker. Es wurden gezielt Verbindungen synthetisiert, die Kationen, Anionen oder Neutramoleküle in ihren Hohlraum aufnehmen und sie dort durch intermolekulare Kräfte festhalten. Der naheliegende Vergleich mit Biomolekülen ist durchaus gerechtfertigt. Wie die Entwicklung begann, wie sie ihre ersten Höhepunkte erreichte und welche faszinierenden Zukunftsaussichten sich eröffnen, ist bei *Pedersen* und *Cram* in diesem Heft auf den Seiten 1041ff. bzw. 1053ff. und bei *Lehn* in Heft 1 auf Seite 92ff. nachzulesen. Wie es der Zufall fügte, kommt *Lehn* in diesem Heft mit neuesten Ergebnissen zu Wort.

D. J. Cram*

Angew. Chem. 100 (1988) **1041** ... 1052

Von molekularen Wirten und Gästen sowie ihren Komplexen (Nobel-Vortrag)

C. J. Pedersen*

Angew. Chem. 100 (1988) **1053** ... 1059

Die Entdeckung der Kronenether (Nobel-Vortrag)

Wie schafft es der Organismus, im Laufe des Lebens mit einer Vielzahl von Antigenen fertig zu werden – obwohl die Anzahl der Gene für Antikörper naturgemäß begrenzt ist? Für die Antwort auf diese Frage wurde *Susumu Tonegawa* 1987 mit dem Nobel-Preis für Medizin ausgezeichnet. *Tonegawa* erkannte u. a., daß ein Organismus nicht ein einziges vollständiges Gen für eine Antikörper-Peptidkette ererbt. Die genetische Information in der Keimbahn umfaßt nur einige hundert Gensegmente. Durch spezialisierte somatische Rekombinationen während der Differenzierung von B-Lymphocyten werden diese Gensegmente zu vielen zehntausend vollständigen Genen zusammengesetzt. Die somatische Hypermutation dieser Gene führt zu weiterer Diversifizierung der Antikörper-Polypeptidketten, so daß B-Zellen, die besser zum Antigen passende Immunglobulin-Rezeptoren tragen, in einer späteren Phase der B-Zelldifferenzierung selektiert werden können.

S. Tonegawa*

Angew. Chem. 100 (1988) **1060**...1071

Die somatische Entstehung der Antikörperdiversität (Nobel-Vortrag)

Die reversible Phosphorylierung von Proteinen steuert eine Fülle von Lebensvorgängen – nicht nur in eukaryontischen Zellen, sondern auch in Bakterienzellen. Beispielsweise entscheidet die Phosphorylierung der Isocitrat-Dehydrogenase unter bestimmten Wachstumsbedingungen, ob Isocitrat über den Citrat- oder den Glyoxylatcyclus abgebaut wird. – Als Ankergruppen für Phosphat in den Proteinen dienen die Aminosäuren Serin, Threonin, Tyrosin und Histidin.

J. Deutscher*, M. H. Saier, Jr.

Angew. Chem. 100 (1988) **1072**...1082

Proteinphosphorylierung in Bakterien – Regulation von Genexpression, Transportfunktionen und Stoffwechselvorgängen

Nicht als Nachhilfeunterricht in Sachen Englisch für Chemiker, sondern eher als Öffnen des Ohres für Feinheiten des sprachlichen Ausdrucks überhaupt ist diese Zusammenstellung von neun kurzen Essays gedacht. Der Autor hat die Serie nicht mehr vollenden können; sie wird hier als sein Vermächtnis veröffentlicht.

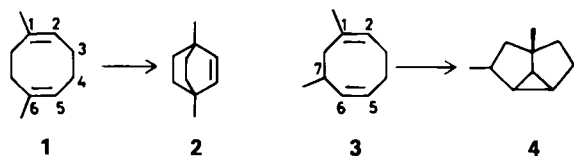
R. Schoenfeld †

Angew. Chem. 100 (1988) **1083**...1090

Say It in English, Please!

Zuschriften

Methylsubstituenten – und die Temperatur – beeinflussen das Isomerisierungsverhalten von 1,5-Cyclooctadienen unter Ni^{II} -Katalyse. Beispielsweise werden aus Isopren über **1** in siedendem Hexan der Bicyclus **2** und aus Isopren und *trans*-Piperylen über **3** das hochgespannte tricyclische Cyclopropanderivat **4** zugänglich. Die Verknüpfungen in den Kohlenstoffgerüsten wurden durch 2D-INADEQUATE-NMR-Experimente bestimmt.

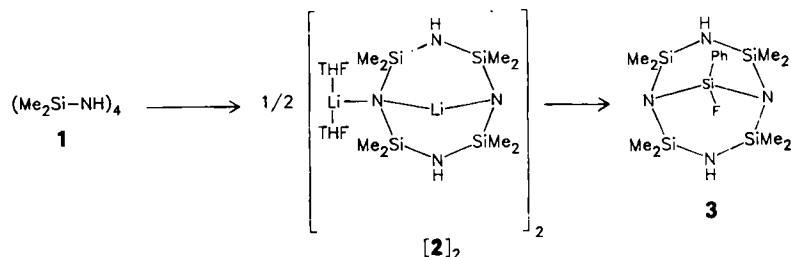


M. Mallien, E. T. K. Haupt, H. tom Dieck*

Angew. Chem. 100 (1988) **1091**...1092

Katalytische Isomerisierung methylierter 1,5-Cyclooctadiene

Erste ringerhaltende Reaktionen des altbekannten Cyclotetrasilazan-Derivats **1** gelangen durch Umsetzungen mit *n*BuLi zum Dimer [**2**]₂, in welchem zwei Achtringe über einen (LiN)₂-Vierring verknüpft sind. Von PhSiF₃ wird **2** je nach Molverhältnis disubstituiert oder zu **3** überbrückt.

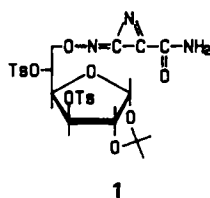


K. Dippel, U. Klingebiel*, M. Noltemeyer, F. Pauer, G. M. Sheldrick

Angew. Chem. 100 (1988) **1093**...1094

Vom Dilithiooctamethylcyclotetrasilazan- zum 1,3,5,7-Tetraaza-2,4,6,8,9-pentasilabicyclo[3.3.1]nonan-System

Formal ein HCN-Dimer ist Azirinimin, das jetzt erstmals – als Derivat 1 – erhalten werden konnte. 1 entsteht bei der Umsetzung von 1,2-O-Isopropyliden-3,5,6-tri-O-*p*-toluolsulfonyl- α -D-glucose mit KCN in Nitromethan/Wasser unter Phasentransfer-Bedingungen. Nach theoretischen Arbeiten könnte Azirinimin eine Rolle bei der Entstehung organischer Verbindungen im Universum gespielt haben.

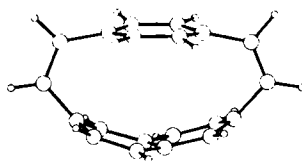


W. Meyer zu Reckendorf*, N. Schültz

Angew. Chem. 100 (1988) **1094**...1096

Azirininimin als Strukturelement in der Seitenkette einer Hexofuranose

Anellierte Arene wie Naphthalin lassen sich ganz beträchtlich deformieren. Dies zeigen die Strukturen der beiden stabilen Titelverbindungen. Sie können auch als Indiz dafür angesehen werden, daß Moleküle wie der dreidimensionale, kugelförmige, aus 60 sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen bestehende Cluster C_{60} („Buckminsterfulleren“ oder „Fußballen“) durchaus stabil sein sollten. Rechts ist das Phan-Dien abgebildet.

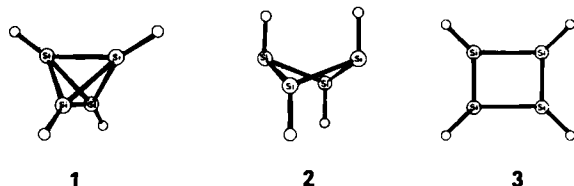


N. E. Blank, M. W. Haenel*, C. Krüger, Y.-H. Tsay, H. Wientges

Angew. Chem. 100 (1988) **1096**...1097

Stark verbogene Naphthalineinheiten in [2](2,6)Naphthalino[2]paracyclophan und [2](2,6)Naphthalino[2]paracyclophan-1,11-dien

Wahrscheinlich nicht, muß die Antwort lauten, obwohl das der allgemeinen Erwartung widerspricht. Berechnungen unter Berücksichtigung der Elektronenkorrelation für 1-3 ergaben auf allen Niveaus der Näherung für 1 die höchste Energie. Dies spiegelt die Tatsache wider, daß – im Unterschied zu den Kohlenstoffanaloga – Si_3 -Ringe stärker gespannt sind als Si_4 -Ringe.



S. Nagase*, M. Nakano

Angew. Chem. 100 (1988) **1097**...1099

Ist Tetrasilatetrahedran kinetisch stabil?

Die photolytische N_2 -Eliminierung aus $[(Ph_3P)AuN_3]$ ist die Basis einer neuen Methode zur Herstellung von Goldclustern. Die Photolyse einer Mischung mit $[Mo(CO)_6]$ in THF führt unter N_2 - und CO-Abspaltung zur Titelverbindung, in der das Mo-Atom das Zentrum eines neuartigen Ikosaederfragments aus sieben Au-Atomen bildet. Für Goldcluster mit Heterometallzentrum kennt man bisher erst sehr wenige Beispiele.

G. Beuter, J. Strähle*

Angew. Chem. 100 (1988) **1099**...1100

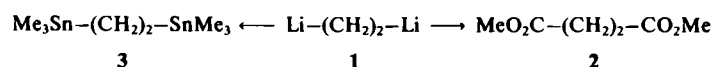
Photolytischer Clusteraufbau:
Synthese und Struktur von
 $[(Ph_3P)Au]_7Mo(CO)_3OH$

Die Synthese des thermisch instabilen 1,2-Dilithioethans 1, das sich bisher der Darstellung entzogen hatte, gelang unter besonderen Bedingungen: Durch Kondensieren von Lithiumdampf auf ein Glas aus Ethylen und Dimethylether bei $-196^\circ C$ entstand hochaktives Lithium, das beim anschließenden Schmelzenlassen des Glases mit dem Ethylen zu 1 reagierte. 1 konnte durch Carboxylierung und Methylierung zum Ester 2 und durch Stannylierung zum Bis(stannan) 3 nachgewiesen werden.

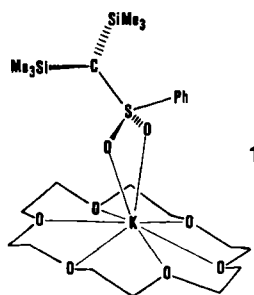
N. J. R. van Eikema Hommes, F. Bickelhaupt, G. W. Klumpp*

Angew. Chem. 100 (1988) **1100**...1107

1,2-Dilithioethan aus Ethylen und Lithium



Monomere metallierte Sulfone wie 1 sind eine Rarität. In 1 ist K^+ nur an die O-Atome der Sulfonylgruppe gebunden. Die negative Ladung wird folglich weitgehend durch Polarisierung und negative anionische Hyperkonjugation stabilisiert. Der Vergleich des Einflusses der Metallierung auf die $^1J(^{13}C, ^{29}Si)$ -Werte mehrerer Si- (und S-)stabilsierter Carbanionen zeigte, daß sie eine gute Sonde für die Struktur des Carbanions in Lösung sind.

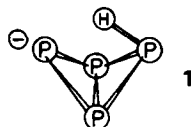


H.-J. Gais*, J. Vollhardt, C. Krüger

Angew. Chem. 100 (1988) **1108**...1110

Ein monomeres Kaliumsalz von Bis(trimethylsilyl)methyl(phenyl)sulfon und die Bestimmung der Kopplungskonstanten $^1J(^{13}C, ^{29}Si)$ Si-stabilsierter „Carbanionen“

Die ersten nachweisbaren Reduktionsprodukte von weißem Phosphor sind die Titelverbindungen, die bei der Reaktion von P_4 mit Naphthalinlithium oder -natrium/-kalium in protonenhaltigen Solventien gebildet werden. Sie enthalten das HP_4^{2-} -Ion 1, das den NMR-Daten zufolge eine ungewöhnliche Elektronenstruktur aufweist. Ein intramolekularer Austausch des *endo*-ständigen Wasserstoffatoms findet nicht statt.



M. Baudler*, C. Adamek, S. Opiela, H. Budzikiewicz, D. Ouzounis

Angew. Chem. 100 (1988) **1110**...1111

Alkalimetall-hydrogentetraphosphide, $M^+HP_4^{2-}$ – die ersten Salze des Bicyclo-[1.1.0]tetraphosphans

Ternäre und quaternäre Intermetallmoleküle wie Cs_2InSb_3 bzw. $CsSnBiSb_2$ konnten massenspektrometrisch im Dampf über den entsprechenden Legierungen nachgewiesen werden. Die Zusammensetzung der Verbindungen ist mit dem Zintl-Klemm-Busmann-Konzept in Einklang, wenn man davon ausgeht, daß die Alkalimetalle so viele Elektronen auf die Elemente der dritten und vierten Hauptgruppe übertragen, die in das Sb_4 -Tetraeder substituiert sind, bis sie zu Sb isoelektronisch sind.

A. Hartmann, K. G. Weil*

Angew. Chem. 100 (1988) **1111**...1113

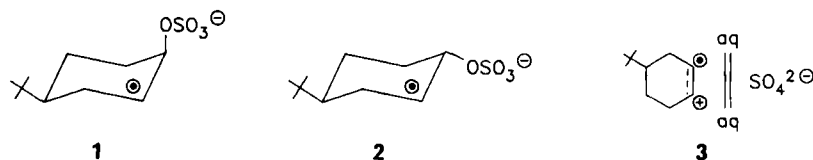
Isolierte, komplexe Zintl-Moleküle in der Gasphase

Ein weitgehend solvensgetrenntes Ionenpaar 3 als Zwischenstufe ist bei der indirekten Hydroxylierung von Cyclohexenen mit SO_4^{2-} anzunehmen. In einem nahezu diffusionskontrollierten Schritt entstehen zunächst Radikalanionen wie 1 und 2, die über die Stufe von 3 hydrolysiert werden. Die axial/äquatorial-Selektivität der Reaktion von H_2O mit 3 ist drastisch höher als die der Reaktion von OH^\ominus mit 4-*tert*-Butylcyclohexen (90 : 10 bzw. 58 : 42).

G. Koltzenburg*, E. Bastian, S. Steenken

Angew. Chem. 100 (1988) **1113**...1115

Kinetik und Stereochemie der SO_4^{2-} -induzierten Hydroxylierung von Cyclohexenen in wäßriger Lösung

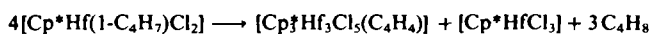


Komplexe mit dem unsubstituierten 1,3-Butadien-1,4-diyl-Liganden C_4H_4 sind sehr selten. Ein solcher Komplex 1 wurde jetzt völlig überraschend durch die bisher einzigartige Titelreaktion erzeugt. In 1 ist der Ligand C_4H_4 unsymmetrisch mit drei Cp^*ClHf -Einheiten verbunden; die beiden restlichen Cl-Atome verbrücken jeweils zwei Hf-Zentren ($Cp^* = \eta^5-C_5Me_5$).

B. Hessen, A. L. Spek, J. H. Teuben*

Angew. Chem. 100 (1988) **1115**...1116

Abspaltung von drei Protonen aus einem 1-Methylallylhafniumkomplex durch Thermolyse unter Bildung eines $Hf_3(C_4H_4)$ -Clusters



1

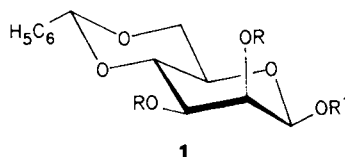
Bereits bei 600 MPa und Raumtemperatur wandelt sich α -Li₃N in β -Li₃N um, dessen Rückumwandlung bei Normaldruck erst oberhalb 200°C einsetzt. β -Li₃N kristallisiert im Na₃As-Typ. Mit dieser Modifikation läßt sich Li₃N in die Struktursystematik der Alkalimetallverbindungen A₃B mit Elementen der Stickstoffgruppe einreihen (A = Li, Na, K, Rb, Cs; B = N, P, As, Sb, Bi). Da der Phasenübergang bei relativ niedrigem Druck stattfindet, ist die Bildung geringer Anteile an β -Li₃N beim Mörsern kaum auszuschließen, so daß Röntgenpulveraufnahmen von α -Li₃N stets auch geringe Anteile an β -Li₃N zeigen.

H. J. Beister*, S. Haag, R. Kniep, K. Strößner, K. Syassen

Angew. Chem. 100 (1988) **1116**...1118

Phasenumwandlungen von Lithiumnitrid unter Druck

Die β -Mannosid-Bindung in der Core-Region der N-Glycoproteine ist schwierig zu knüpfen. Die sonst nur schwer zu realisierende Epimerisierung an C-2 von β -Glucosiden wurde nun durch intramolekularen nucleophilen Angriff eines Carbamat-Substituenten im Sinne einer Nachbargruppenassistentz erreicht. Auf diesem Weg konnten (geschützte) β -Mannoside wie **1** von Menthol und Cholesterin sowie β -mannosidische Disaccharide gezielt und isomerenrein hergestellt werden.

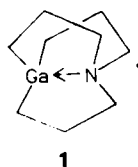


H. Kunz*, W. Günther

Angew. Chem. 100 (1988) **1118**...1119

β -Mannoside aus β -Glucosiden durch intramolekulare nucleophile Substitution unter Konfigurationsumkehr

Eine Azagallapropellanstruktur hat Verbindung **1**, in der die GaR₃-Einheit intramolekular durch das N-Atom einer Amingruppe stabilisiert ist. Ga hat trigonal-pyramidale Umgebung. **1** entsteht aus GaCl₃ und dem Grignard-Derivat von Tris(3,3',3''-chlorpropyl)amin. Trotz der koordinativ ungeschützten Pyramidenbasis ist **1** erstaunlich beständig, z. B. gegenüber Sauerstoff.

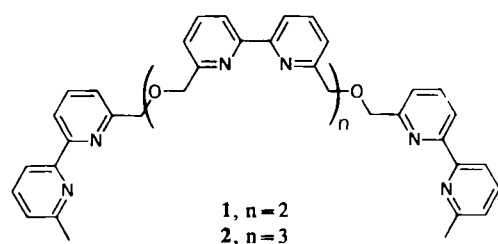


H. Schumann*, U. Hartmann, A. Dietrich, J. Pickardt

Angew. Chem. 100 (1988) **1119**...1120

Intramolekular stabilisierte Organogalliumverbindungen

Anorganische Doppelhelices mit zwei bzw. zweieinhalb Windungen bilden die Tetra- und Penta(bipyridin)-Liganden **1** und **2**, wenn sie zu Cu^I-Salzen gegeben werden. Diese polynuclearen Komplexe, in denen die Kupfer-Ionen wie bei einer Perlenkette aufgereiht sind, dürften ca. 22 bzw. 27 nm lang sein.

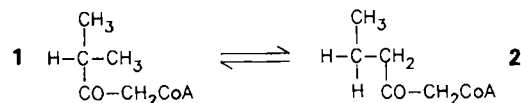


J.-M. Lehn*, A. Rigault

Angew. Chem. 100 (1988) **1121**...1122

Helicate: Vier- und fünfkernige Doppelhelix-Komplexe aus Cu^I und Poly(bipyridin)-Liganden

Die synthetischen Carba(dethia)-Analoga von Coenzym A enthalten eine -CO-CH₂- statt der -CO-S-Gruppe und sind hydrolysestabil. Das jetzt hergestellte Isobutyrylcarba(dethia)-Coenzym A **1** wird von einem Zellextrakt aus *Streptomyces cinnamonensis* zum *n*-Butyryl-Derivat **2** isomerisiert (¹H-NMR-Nachweis). Diese neue, coenzym-B₁₂-abhängige Gerüstumlagerung gleicht in mancher Hinsicht der länger bekannten Methylmalonyl-CoA-Mutase-Reaktion.

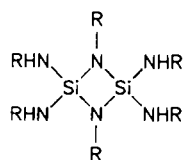


G. Brendelberger, J. Rétey*, D. M. Ashworth, K. Reynolds, F. Willenbrock, J. A. Robinson*

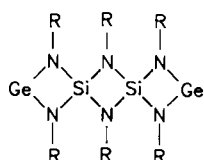
Angew. Chem. 100 (1988) **1122**...1124

Die enzymatische Umwandlung von Isobutyryl- zu *n*-Butyrylcarba(dethia)-Coenzym A: Eine coenzym-B₁₂-abhängige Gerüstumlagerung

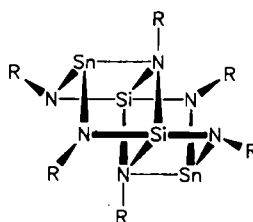
Gleiches Edukt, homologe Reagentien, Produkte mit analogen Summenformeln – und ganz verschiedenen Strukturen! Während Ge^{II} beim Einbau in das Cyclodisilazan **1** das Bis(germandiyl) **2** mit zweibindigem Ge bildet, entsteht aus **1** und Sn^{II} das Distannat **3** mit dreibindigem Sn. Diese Befunde dürften auf Ringspannungseffekte zurückzuführen sein ($\text{R} = t\text{Bu}$).



1



2



3

M. Veith*, R. Lisowsky

Angew. Chem. 100 (1988) **1124**...1125

Polycyclische Silylamide von Ge^{II} und Sn^{II} mit unterschiedlichen Strukturen – Bis(germandiyl) versus Distannat

Einkristalle eines Radikalanionenpaar-Salzes – der Titelverbindung – ließen sich nach stöchiometrischer Reduktion von Fluoren mit Natrium in aprotischer Lösung unter Argon bei -50°C züchten. Die Strukturbestimmung ergab, daß ein dimeres Kontaktionenpaar mit Na_2O_2 -Vierring vorliegt, und zeigte erstmals die Bindungsbeziehung zwischen Radikalanion und Gegenkation: Das solvatisierte Na^+ befindet sich oberhalb der Molekülebene und außerhalb der π_{CO} -Ebene. Hierdurch wird die aus positiven ENDOR-Metallkopplungen von Radikalanionenpaaren in Lösung abgeleitete Annahme einer π -Spindelokalisation vom Radikalanion auf das Metallkation weiterhin gestützt.

H. Bock*, H.-F. Herrmann,
D. Fenske, H. Goesmann

Angew. Chem. 100 (1988) **1125**...1127

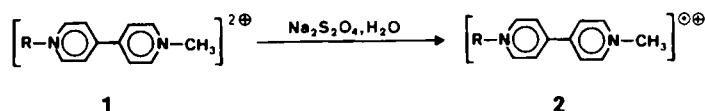
Isolierung und Struktur von $[(\text{Fluoren}^{\ominus})\{\text{Na}^+(\text{dme})_2\}]_2$ – ein Prüfstein für Radikal-Kontaktionenpaare?

Die ENDOR-spektroskopische Charakterisierung paramagnetischer Verbindungen in Wasser gelang durch Verwendung spezieller Kapillarröhrchen und optimaler Konzentrationen. Diese Erweiterung des Anwendungsbereichs der Methode ist auch für die Untersuchung biologischer Redoxreaktionen von großem Wert. Zur Illustration diente unter anderem das Spektrum des Radikalkations **2**, $\text{R} = n$ -Dodecyl, das durch Reduktion des Viologens **1** erhalten wurde.

H. Bock*, B. Hierholzer

Angew. Chem. 100 (1988) **1127**...1129

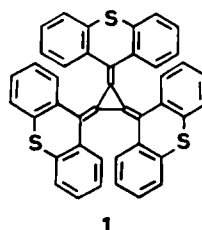
ENDOR-Spektroskopie in Wasser: Reduktionen und Oxidationen organischer Verbindungen



1

2

Ein [3]Radialen mit starken Elektronendonoreigenschaften, die Titelverbindung **1**, entstand bei der Reaktion von Lithiumthioxanthenid mit Hexachlorcyclopropan nach Zugabe von BuLi. Cyclovoltammetrie in CH_2Cl_2 ergab zwei Paare reversibler Wellen, die der Bildung von $1^{\ominus\oplus}$ und $1^{2\oplus}$ entsprechen. ESR-spektroskopisch wurde für dunkelblaues $1^{2\oplus} \cdot 2\text{CF}_3\text{CO}_2^-$ ein thermisch zugänglicher Triplett-Zustand festgestellt, der nur 0.07 eV energiereicher ist als der Singulett-Zustand. Damit könnte **1** eine Donorkomponente für die Herstellung organischer Ferromagnete sein.



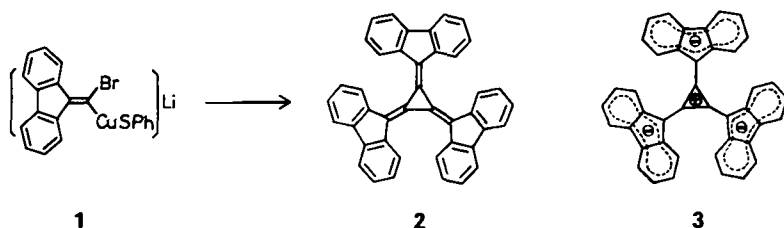
1

T. Sugimoto, Y. Misaki, T. Kajita,
T. Nagatomi, Z. Yoshida*,
J. Yamauchi*

Angew. Chem. 100 (1988) **1129**...1131

Tris(thioxanthen-9-yliden)cyclopropan sowie dessen Radikalkation und Dikation

Eine hochsymmetrische Struktur – plausibel ist eine propellerartige Anordnung mit D_3 -Symmetrie – hat die Titelverbindung 2 laut NMR-Daten. 2 wurde durch Cyclotrimerisierung des at-Komplexes 1 hergestellt. Eine Erklärung für die leichte, reversible, zweistufige Reduktion von 2 zum Dianion könnte die Beteiligung der polaren Grenzstruktur 3 an der tatsächlichen Struktur sein.

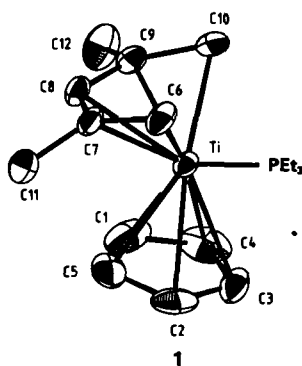


M. Iyoda*, H. Otani, M. Oda

Angew. Chem. 100 (1988) 1131 ... 1132

Tris(fluoren-9-yliden)cyclopropan, ein neuartiges [3]Radialen

Der direkte Vergleich des Cyclopentadienyl-Liganden mit einem offenkettigen Analogon gelingt mit dem Komplex 1, in dem beide enthalten sind. 0.106 Å kürzer sind die Ti-C-Bindungen zum offenkettigen Liganden als zum cyclischen Liganden. Obwohl dies dafür spricht, daß die erstgenannten Bindungen fester sind, reagiert 1 mit Acetonitril am Pentadienyl-Liganden. Eine Erklärung für diesen scheinbaren Widerspruch könnte der aromatische Charakter von $C_5H_5^-$ sein, der chemische Veränderungen erschwert, d.h. weder die Bildung starker Bindungen noch die Kupplung mit einem Elektrophil begünstigt.

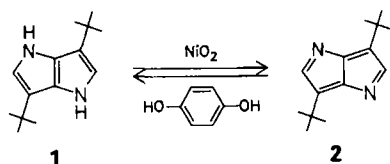


E. Meléndez, A. M. Arif, M. L. Ziegler*, R. D. Ernst*

Angew. Chem. 100 (1988) 1132 ... 1134

Pentadienyl, ein reaktiverer und zugleich stärker gebundener Ligand als Cyclopentadienyl

Nur induktiv stabilisiert ist das Pentalenderivat 2, das aus dem Dihydroderivat 1 mit Nickelperoxid erhalten wurde. Aus einem Vergleich der spektroskopischen Daten mit den Ergebnissen von MNDO-Rechnungen läßt sich eine Dominanz der gezeichneten Kekulé-Struktur, d.h. eine Bindungsfixierung, ableiten.

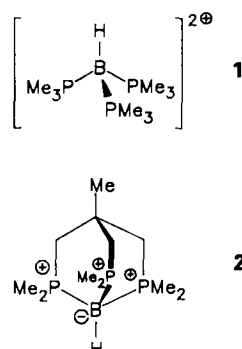


S. Tanaka, K. Satake, A. Kiyomine, T. Kumagai, T. Mukai*

Angew. Chem. 100 (1988) 1134 ... 1135

Synthese und physikalische Eigenschaften von 3,6-Di-*tert*-butyl-1,4-diazapentalen

Die ersten beiden Dikationen mit $[HBP_3]^{2+}$ -Gerüst (1 und 2) – das Boratom ist von drei Phosphoniumzentren und einem Wasserstoffatom umgeben – konnten als Dibromide isoliert und durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden. Erstaunlich ist unter anderem die Luft- und Wasserbeständigkeit der beiden Salze. Das borgebundene H-Atom wird in alkalischem D_2O gegen ein D-Atom ausgetauscht.

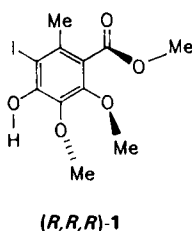


H. Schmidbaur*, T. Wimmer, G. Reber, G. Müller

Angew. Chem. 100 (1988) 1135 ... 1138

Dikationen vom Hydrotris(phosphonio)-borat-Typ

Im biologisch hochwirksamen Calichecicin γ_{1a}^I ist der Benzoesäureester **1** enthalten – an der OH-Gruppe glycosyliert und an der Estergruppe (über S statt O) durch Zuckerreste mit weiteren außergewöhnlichen organischen Teilstrukturen verknüpft. **1** wurde in fünf Stufen aus 3,4,5-Trimethoxytoluol synthetisiert und erwies sich als hochinteressant: Es kristallisiert unter spontaner Enantiomerentrennung und hat Frequenzverdoppler-Eigenschaften (SHG-Aktivität).

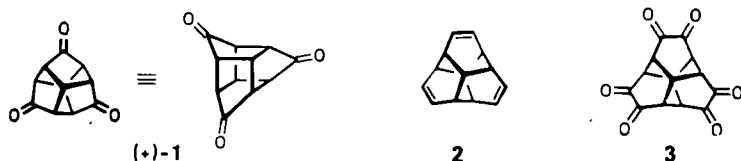


K. C. Nicolaou*, T. Ebata,
N. A. Stylianides, R. D. Groneberg,
P. J. Carroll

Angew. Chem. 100 (1988) **1138**...1140

4-Hydroxy-5-iod-2,3-dimethoxy-6-methylbenzoesäuremethylester: Der aromatische Teil von Calichecicin γ_{1a}^I ; Synthese, Röntgenstrukturanalyse und Eigenschaften

Vielversprechende neuartige Käfigmoleküle sind Triblattane wie das bereits bekannte **1** (abgebildet ist (+)-**1**). Beispielsweise läßt es sich durch eine leistungsfähige Synthese unter dreifacher Ringerweiterung in [2.2.2]-Triblattatrien (+)-/(-)-**2** umwandeln, einen $C_{14}H_{14}$ -Pentacyclus. Wie sein ebenfalls erhaltenes Tribenzo-Derivat hat **2** D_3 -Symmetrie. Welch vielfältige Chemie mit **2** und seinen Vorstufen möglich ist, zeigt, daß sogar das Hexaketon **3** erzeugt und als Trichinoxalin-Derivat abgefangen werden kann.

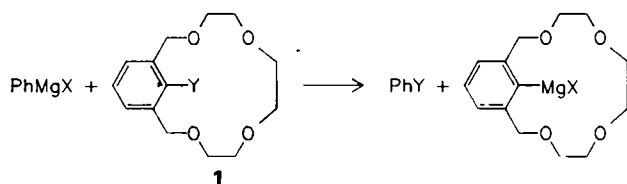


H. Müller, J.-P. Melder,
W.-D. Fessner, D. Hunkler, H. Fritz,
H. Prinzbach*

Angew. Chem. 100 (1988) **1140**...1143

Funktionalisierte, enantiomerenreine [2.1.1]-, [2.2.1]- und [2.2.2]-Triblattane

„Organolithiumähnliches Verhalten“ von Phenylmagnesiumverbindungen ist unter dem aktivierenden Einfluß des Kronenetherderivats **1** möglich. Als typische Reaktionen von Organolithium- (aber nicht Organomagnesium-) Verbindungen galten bisher der Halogen-Metall-Austausch und die Metallierung. Die neuen Reaktionen sind auch präparativ interessant (X = Ph, Br; Y = H, Br).



P. R. Markies, T. Nomoto,
O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt*,
W. J. J. Smeets, A. L. Spek

Angew. Chem. 100 (1988) **1143**...1144

Die Aktivierung von Phenylmagnesiumverbindungen durch Kronenether

• Korrespondenzautor

Neue Bücher

An Introduction to Chemisorption and Catalysis by Metals
R. P. H. Gasser

Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry
J. P. Collman, L. S. Hegedus, J. R. Norton, R. G. Finke

G. Wedler
Angew. Chem. 100 (1988) **1145**

H. Werner
Angew. Chem. 100 (1988) **1145**

Neue Geräte und Chemikalien A-274

Bezugsquellen A-283

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