

# ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben  
von der Gesellschaft  
Deutscher Chemiker

100 (1988) 10

Das Titelbild zeigt die Lumineszenz eines  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Molekularstrahles nach Anregung mit einem Xenonchlorid-UV-Laser. Der gepulste Molekularstrahl tritt aus einer Düsenöffnung (oben im Bild, Durchmesser ca.  $50\ \mu\text{m}$ ) aus und erweitert sich kegelförmig. Die Wechselwirkung mit dem Laserpuls führt zur Photolyse und Bildung von angeregtem  $\text{Ni}(\text{CO})_3$ , das die eigentliche Ursache für die Lumineszenz ist. Im Zentrum des Bildes ist der Konus des Skimmers zu sehen, dessen Funktion darin besteht, nur den Kern des Molekularstrahles durch eine Öffnung ( $< 1\ \text{mm}$ ) durchzulassen und den Strahl so in seinem weiteren Verlauf zu kollimieren. Molekularstrahlexperimente dieser Art ermöglichen es, die physikalisch-chemischen Grundlagen der laser-aktivierten Gasphasenabscheidung auf Festkörpern zu untersuchen. Außerdem lassen sich auf diese Weise hochreine Nickelfilme auf Substraten abscheiden. Mehr über Gasphasenabscheidungen von dünnen Metall- und Halbleiterfilmen sowie von hochwertigen Pulvern für Keramiken, aber auch über Ätzreaktionen zur Oberflächen-Mikrostrukturierung berichtet K. L. Kompa in einem Aufsatz auf S. 1287 ff.



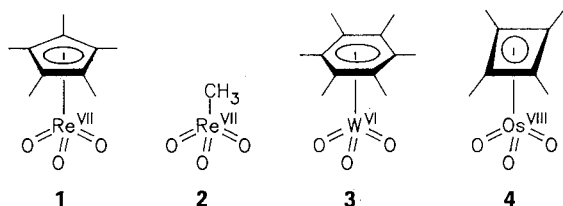
## Aufsätze

„Eine Zufallsentdeckung ist kein Verdienst. Es kommt darauf an, die möglichen Konsequenzen zu erkennen.“ Das vor wenigen Jahren durch einen Zufall zugänglich gewordene Trioxo( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)rhenium(VII) 1 eröffnete eine vielfältige Chemie, die neuerdings auch beim Methyl-Analogon 2 Früchte trägt. Es konnten Erkenntnisse gewonnen werden, die z. B. unser Verständnis der Olefinmetathese, der oxidativen Kupplung von Alkinen oder der Oxidation von Olefinen fördern. Vielleicht können auch schon bald die  $\text{WO}_3$ - und  $\text{OsO}_3$ -Verwandten 3 bzw. 4 von 1 hergestellt werden.

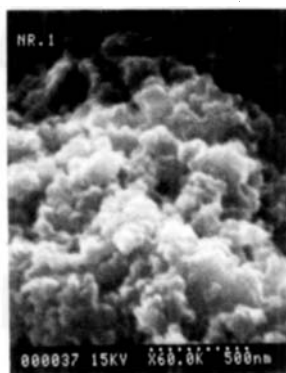
W. A. Herrmann\*

*Angew. Chem.* 100 (1988) **1269**...1286

Organometallchemie in hohen Oxidationsstufen, eine Herausforderung – das Beispiel Rhenium



**Zur Abscheidung dünner Filme und Schichten** auf Oberflächen eignet sich die Laserchemie ebenso wie zum strukturierenden Ätzen. Ganz allgemein lassen sich mit Lasern Reaktionen an Oberflächen initiieren oder verstärken, was im Beitrag an sehr verschiedenen Beispielen verdeutlicht wird. Eines ist die Möglichkeit, hochdisperse Pulver, z.B. von Siliciumcarbid (siehe Bild rechts), aus der Gasphase abzuscheiden. Derartige Pulver sind Ausgangsmaterialien für Hochleistungskeramiken.

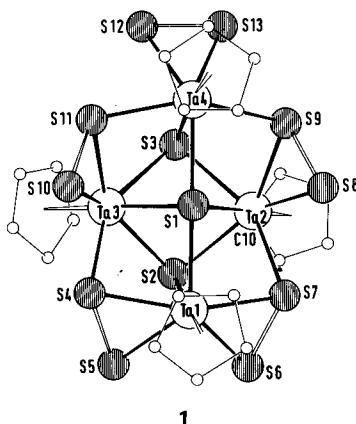


K. L. Kompa\*

*Angew. Chem.* 100 (1988) **1287** ... 1299

Laser-Photochemie an Oberflächen – laser-induzierte Gasphasenabscheidung und verwandte Phänomene

**Nieder- und hochmolekulare Cluster** mit ungewöhnlichen Strukturen und Valenzelektronenkonzentrationen sind durch Reaktionen zwischen Halogenid-Komplexen und silylierten Chalkogen- und Pnictogenverbindungen zugänglich. Ein Beispiel der vielen vorgestellten Cluster ist **1**, in dem drei verschiedene Koordinationsweisen von Schwefel verwirklicht sind. Mit derartigen Verbindungen lassen sich Erkenntnisse gewinnen, die für die Festkörper- und Komplexchemie gleichermaßen von Interesse sind.



D. Fenske\*, J. Ohmer,  
J. Hachgenei, K. Merzweiler

*Angew. Chem.* 100 (1988) **1300** ... 1320

Neue Übergangsmetallcluster-Komplexe mit Liganden der fünften und sechsten Hauptgruppe

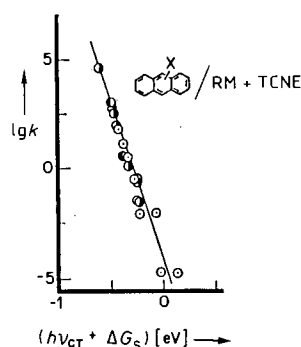
**Lectine sind zuckerbindende Proteine**, jedoch keine zuckerspezifischen Enzyme und auch keine entsprechenden Antikörper. Als natürliche Bindungspartner der Lectine dienen die Zuckerteile zellulärer Glycoproteine, Glycolipide oder Proteoglycane; diese Strukturelemente können möglicherweise Informationen übertragen und speichern. Zum Studium der Lectine bieten sich Tumoren als Modellsystem an, und zwar besonders in Verbindung mit Neoglycoproteinen. Das sind Proteine, die chemisch mit (teilweise recht komplizierten) Zuckerderivaten verknüpft werden. Das Tumormodell hat den zusätzlichen Vorteil einer umgehenden Prüfung auf diagnostischen und therapeutischen Nutzen.

H.-J. Gabius\*

*Angew. Chem.* 100 (1988) **1321** ... 1330

Tumorlectinologie: Ein Gebiet im Schnittpunkt von Zuckerchemie, Biochemie, Zellbiologie und Onkologie

**Ein Mechanismus genügt** zur Beschreibung vieler organischer und metallorganischer Reaktionen, wenn man Nucleophile und Elektrophile ebenfalls als Elektronendonoren bzw. -acceptoren betrachtet. Die resultierende „Verallgemeinerte Freie-Enthalpie-Beziehung“ der Elektronenübertragung ermöglicht es beispielsweise, so unterschiedliche Reaktionen von TCNE wie die Cycloaddition an Anthracene (●) und die Insertion in M–X-Bindungen (○) durch eine gemeinsame Lineare Freie-Enthalpie-Beziehung zu beschreiben.



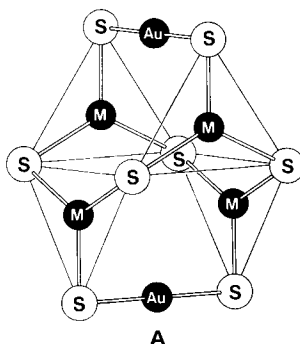
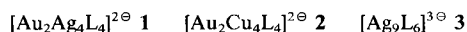
J. K. Kochi\*

*Angew. Chem.* 100 (1988) **1331** ... 1372

Elektronen- und Ladungsübertragung: Zur Vereinheitlichung der Mechanismen organischer und metallorganischer Reaktionen

## Zuschriften

Als heteronucleare  $M_6S_8$ -Käfige **A** lassen sich die Strukturen von **1** und **2**, die aus  $AgNO_3$  bzw.  $CuCl_2$  oder  $CuCl$ , Ethandithiolat (L) und  $[AuBr_2]^\ominus$  entstehen, beschreiben. Ein homonucleares Analogon zu **A** ist noch unbekannt, da die Kombination von linearer und trigonal-planarer Koordination mit einem Element schwierig zu erreichen ist. Die Struktur von **3** kann als ein verzerrtes Schwefelikosaeder mit einem eingeschriebenen, ebenfalls verzerrten innen-zentrierten Silberwürfel aufgefaßt werden.

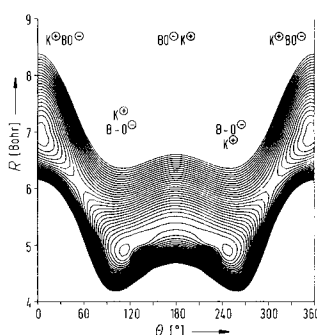


G. Henkel\*, B. Krebs, P. Betz, H. Fietz, K. Saatkamp

*Angew. Chem.* 100 (1988) **1373**...1375

$[Au_2Ag_4L_4]^{2\ominus}$ ,  $[Au_2Cu_4L_4]^{2\ominus}$ ,  $[Au_3Cu_3L_4]^{2\ominus}$ ,  $[Cu_4L_3]^{2\ominus}$  und  $[Ag_9L_6]^{3\ominus}$  (L = Ethan-1,2-dithiolat) – neue homoleptische Komplexe der Münzmetalle, darunter erste heteronucleare Metallthiolate

**Höchstwahrscheinlich ja**, das ist zumindest die Antwort aufgrund der Ergebnisse von SCF-Rechnungen. Die Umwandlung der beiden äquivalenten gewinkelten Gleichgewichtsstrukturen ineinander über die lineare Struktur BOK erfordert nur eine Aktivierungsenergie von  $2 \text{ kJ mol}^{-1}$ , die wahrscheinlich schon durch die Nullpunktschwingung aufgebracht wird.

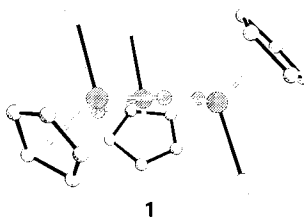


P. Rosmus\*

*Angew. Chem.* 100 (1988) **1376**...1377

Ist das Molekül BOK quasi-linear?

Als cyclisches Trimer eines Tantalnitrids kann **1** betrachtet werden, das die postulierte besondere Stabilität von benzolanalogen Metallnitrid-Trimeren bestätigt. **1** wurde in 67% Ausbeute aus  $[Cp^*TaCl_4]$  und  $N(SnMe_3)_3$  erhalten und weist einen sechsgliedrigen Ring auf, der allerdings nicht ganz eben ist.

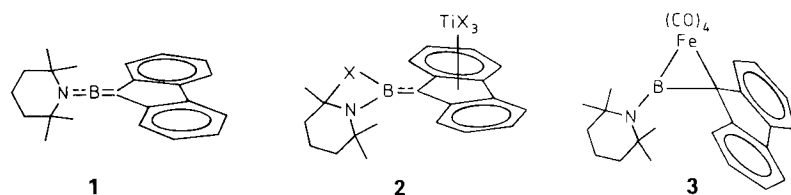


H. Plenio, H. W. Roesky\*, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick

*Angew. Chem.* 100 (1988) **1377**...1378

Triazatrimetallabenzole, eine neue Klasse anorganischer Heterocyclen; Synthese und Struktur von  $[Cp^*TaN(Cl)]_3$

Als  $\eta^2$ - und als  $\eta^5$ -Ligand konnte das Amino(methylen)boran **1** komplexiert werden. Während  $TiCl_4$  unter Transfer eines Cl-Atoms an das B-Atom den Fluorenylidenfünfring  $\eta^5$ -koordiniert (**2**), entsteht aus **1** und  $Fe_2(CO)_9$  Verbindung **3** mit Fe-B-C-Ring, in der Fe verzerrt trigonal-bipyramidal koordiniert ist.

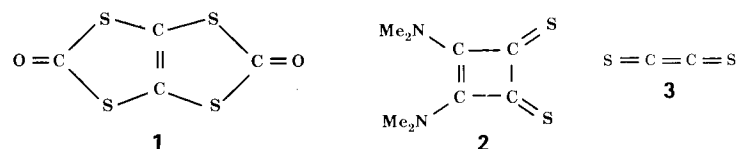


S. Helm, H. Nöth\*

*Angew. Chem.* 100 (1988) **1378**...1384

$\pi$ -Komplexe eines Amino-9-fluorenylidborans

**Dissoziative Ionisation des Tetrathiapentalendions 1 und des Dithiodiamids 2** liefert das Radikalkation von Ethylendithion **3**.  $C_2S_2^{\bullet\oplus}$  kann in einem Stoßexperiment zu **3** neutralisiert werden, dessen Existenzfähigkeit theoretisch bereits vorausgesagt worden war.



D. Sülzle, H. Schwarz\*

*Angew. Chem.* 100 (1988) **1384**...1386

Ethylendithion ( $C_2S_2$ ): Erzeugung und Charakterisierung durch Neutralisations-Reionisations-Massenspektrometrie

**Praktisch isolierte  $\text{HClO}_4$ -Moleküle** und in Richtung  $(\text{ClO}_3^+)_2\text{O}^{2-}$  verzerrte  $\text{Cl}_2\text{O}_7$ -Moleküle kennzeichnen die Titelverbindungen im Kristall. Feste Perchlorsäure läßt sich als dichteste Packung von Stäben H-Brücken-verknüpfter Moleküle beschreiben ( $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ : 82 bzw. 203 pm), festes Dichlorheptoxid als kubisch dichtest gepackte Sauerstoffatome mit Besetzung benachbarter Tetraederlücken durch Chloratome.

A. Simon\*, H. Borrmann

*Angew. Chem.* 100 (1988) **1386**...1388

Die Strukturen der wasserfreien Perchlorsäure und ihres Anhydrids,  $\text{HClO}_4$  bzw.  $\text{Cl}_2\text{O}_7$ , im Kristall

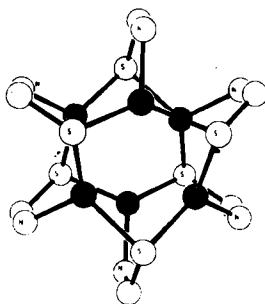
**Tetramethylammoniumozonid,  $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{O}_3$ , ist überraschend stabil!** Es bildet rote, transparente Kristalle, die sich erst bei  $75^\circ\text{C}$  zersetzen. Bisher war man der Auffassung, daß die thermisch sehr labilen Alkalimetallozonide noch die stabilsten ionischen Ozonide überhaupt wären. Die Chancen, eine präparative Chemie mit ionischen Ozoniden zu entwickeln, wurden deshalb als äußerst gering angesehen.  $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{O}_3$  wurde nun durch doppelte Umsetzung von  $\text{KO}_3$  mit  $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{O}_2$  in  $\text{NH}_3$  synthetisiert. Dieser Weg zu ionischen Ozoniden dürfte allgemein gangbar sein.

W. Hesse, M. Jansen\*

*Angew. Chem.* 100 (1988) **1388**...1389

Ein neuer Zugang zu ionischen Ozoniden

**Analoge sechskernige Komplexe in Schaufelradform** bilden  $\text{Ag}^+$  und  $\text{Cu}^+$  mit dem neuen Liganden 3-Trimethylsilyl-2-pyridinthiol. In diesen Komplexen ist erstmals die  $\text{MS}_2\text{N}$ -Koordination verwirklicht (siehe rechts, ● = Metall). Die große  $\text{Me}_3\text{Si}$ -Gruppe des Liganden verhindert die Polymerisation, die bei Komplexen der Stammverbindung eintritt. - Der Ligand ist durch Silylierung von 2-Pyridinthiol zugänglich.

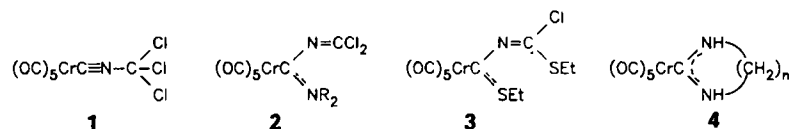


E. Block\*, M. Gernon,  
H. Kang, J. Zubieta\*

*Angew. Chem.* 100 (1988) **1389**...1391

3- und 3,6-silylierte 2-Pyridinthiole: Neue raumerfüllende zweizählige Liganden für ungewöhnliche Silber- und Kupfercluster

**Eine breite Palette von Organometallverbindungen** läßt sich aus dem einfach herstellbaren **1** synthetisieren, das im Isocyan- und im halogenierten  $\alpha$ -C-Atom zwei sich in ihrer Reaktivität verstärkende elektrophile Zentren aufweist. Das hohe Synthesepotential von **1** sowie seine 2-Azaalleniumylen- und Dichlorcarben-Natur werden beispielsweise in den Produkten **2-4** deutlich.



G. Beck, W. P. Fehlhammer\*

*Angew. Chem.* 100 (1988) **1391**...1394

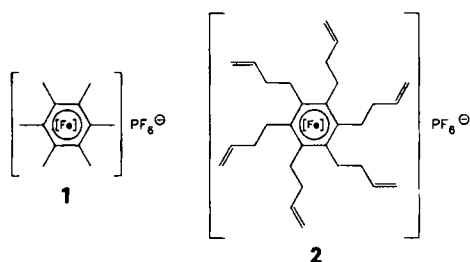
Reaktionsweisen von Pentacarbonyl(trichlormethylisocyanid)chrom

**In einem Schritt und quantitativ** gelang die sechsfache Alkylkettenverlängerung an **1** mit  $t\text{BuOK}$  und  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Br}$  in THF zu **2**. Das  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Zentrum von **2** läßt sich vollständig reversibel reduzieren, jedoch nicht (mit  $\text{Br}_2$ ) oxidieren. Brom addiert sich vielmehr 1,3 an alle terminalen  $\text{C}=\text{C}$ -Bindungen. Durch Bestrahlen kann der Hexaalkylbenzolligand aus **2** freigesetzt werden.  $[\text{Fe}] = [(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}]^+$

F. Moulines\*, D. Astruc\*

*Angew. Chem.* 100 (1988) **1394**...1396

Tentakel-Sandwichkomplexe des Eisens



**2.34 Å lang ist die Cu–Si-Bindung in 1a**, der ersten neutralen Verbindung mit diesem Strukturelement. **1a** entsteht in 65% Ausbeute bei der Reaktion von CuCl mit  $\text{Ph}_3\text{SiLi}$  und  $\text{Me}_3\text{P}$  (1 : 1 : 3) in THF. Analog wurde auch die erste Verbindung mit Ag–Si-Bindung, **1b**, zugänglich.

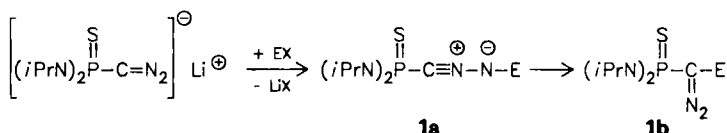
$[\text{Ph}_3\text{SiM}(\text{PMe}_3)_3]$  **1a**, M = Cu; **1b**, M = Ag

A. H. Cowley\*, T. M. Elkins,  
R. A. Jones\*, C. M. Nunn

*Angew. Chem.* 100 (1988) **1396**...1397

Phosphanstabilisierte  $\text{Cu}^I$ - und  $\text{Ag}^I$ -Silane

Zwischen  $-78$  und  $+55^\circ\text{C}$  findet die Titelreaktion **1a**  $\rightarrow$  **1b** statt; die Umwandlungstemperatur ist dabei von den Substituenten abhängig. Die Nitrilimine **1a** ließen sich in Lösung durch NMR- und IR-Spektroskopie charakterisieren. Die Verbindungen **1a**, E =  $\text{SiMe}_3$  und  $\text{SiPh}_3$ , sind auch mit Methanol und mit Methylacrylat (Cycloaddition) abgefangen worden.

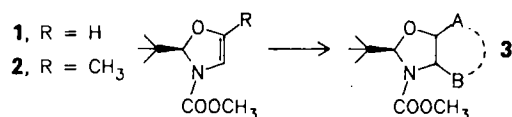


M. Granier, A. Baceiredo, G. Bertrand\*

*Angew. Chem.* 100 (1988) **1397**...1398

Erster direkter Nachweis einer Nitrilimin-Diazo-Isomerisierung und Synthese relativ stabiler *N*-silylierter Nitrilimine

Als Ausgangsmaterialien für weitere wertvolle chirale Zwischenprodukte empfehlen sich die ungesättigten cyclischen *N,O*-Acetale **1** und **2**. Sie wurden aus Serin bzw. Threonin unter elektrochemischer Decarboxylierung hergestellt. Durch Acylierungen und Additionsreaktionen sowie katalytische Hydrierungen lassen sich **1** und **2** regio- und stereoselektiv in Mono-, Bi- und Tricyclen vom Typ **3** umwandeln.

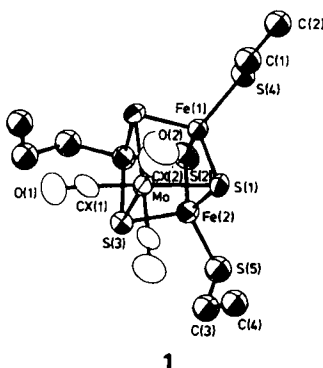


D. Seebach\*, G. Stucky

*Angew. Chem.* 100 (1988) **1398**...1404

Reaktivität von (*R*)-2-*tert*-Butyldihydrooxazol-Derivaten aus Serin und Threonin – neuartige und vielseitig einsetzbare chirale Synthesebausteine

Als schwacher Komplex aus dem Fragment  $\text{Mo}(\text{CO})_3$  und  $[\text{Fe}_3\text{S}_4(\text{SET})_3]^{3-}$  läßt sich das Clusteranion **1** am besten beschreiben. Aus der Isomerieverschiebung im Mößbauer-Spektrum folgt für **1** als Fe-Oxidationsstufe +2.67. Dies weist auf das Vorliegen von  $\text{Mo}^0$  in **1** hin. Damit in Einklang sind auch die Lagen der CO-Streckschwingungsfrequenzen im IR-Spektrum von **1**.

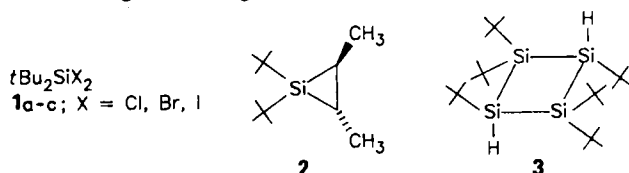


D. Coucouvanis\*, S. Al-Ahmad,  
A. Salifoglou, W. R. Dunham,  
R. H. Sands

*Angew. Chem.* 100 (1988) **1404**...1406

Ein Cubancluster mit dem  $[\text{MoFe}_3\text{S}_4]^{0-}$ -Gerüst und seine mögliche Relevanz im Hinblick auf die  $\text{Fe}_3$ -Zentren in Ferredoxinen: das  $[\text{Fe}_3\text{S}_4(\text{SET})_3\text{Mo}(\text{CO})_3]^{3-}$ -Ion

$\alpha$ -Eliminierung aus **1** und thermische oder photochemische Spaltungen von **2** liefern  $t\text{Bu}_2\text{Si}$ , dessen Abfang- oder Folgeprodukte in guten bis sehr guten Ausbeuten isoliert werden. Das durch  $\alpha$ -Eliminierung aus **1a** erzeugte Silandiyl dimerisiert nicht nur zu  $t\text{Bu}_4\text{Si}_2$ , sondern liefert zudem in 15% Ausbeute die Vierringverbindung **3**.



P. Boudjouk\*, U. Samaraweera,  
R. Sooriyakumaran, J. Chrisciel,  
K. R. Anderson

*Angew. Chem.* 100 (1988) **1406**...1407

Einfache Wege zu Di-*tert*-butylsilandiyl: chemische, thermische und photochemische Erzeugung

**Der einfachste  $\pi$ -Komplex von  $\text{SO}_2$  mit einem organischen Molekül** –  $\text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2$  – wurde durch Ultraschall-expansion eines  $\text{C}_2\text{H}_4$ - $\text{SO}_2$ -Ne-Gasgemisches gebildet. Aus dem Mikrowellenspektrum läßt sich eine Struktur ableiten, in der die  $\text{SO}_2$ - und  $\text{C}_2\text{H}_4$ -Ebenen nahezu parallel ( $C_2$ -Symmetrie) und 3.509 Å voneinander entfernt sind. Das Aufspaltungsmuster im Spektrum weist auf Tunnelprozesse zwischen äquivalenten Strukturen hin.



M. S. LaBarge, K. W. Hillig II,  
R. L. Kuczkowski\*

*Angew. Chem.* 100 (1988) **1407** ... 1409

Mikrowellenspektrum und Struktur des Ethylen-Schwefeldioxid-Komplexes

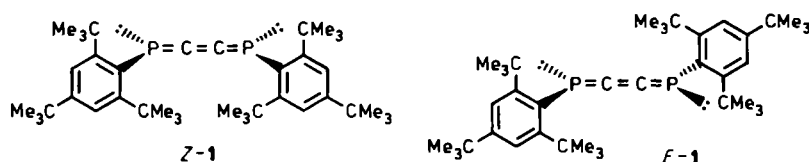
**Die Löslichkeit von  $\text{S}_8$  in Wasser wird um den Faktor 5000 erhöht**, wenn neutrale Tenside zugegen sind. Das ist erstaunlich, denn elementarer Schwefel ist besonders hydrophob und wird von Wasser weder benetzt noch merklich gelöst. Die Auflösung von  $\text{S}_8$  in wäßrigen Tensidlösungen erklärt z. B., wie es Schwefelbakterien schaffen,  $\text{S}_8$  ins Zellinnere zu transportieren und dort zu Sulfat zu oxidieren: Die Bakterien scheiden Tenside aus.

R. Steudel\*, G. Holdt

*Angew. Chem.* 100 (1988) **1409** ... 1410

Auflösung von elementarem Schwefel in Wasser durch kationische und anionische Tenside

**Als erste Spezies mit  $\sim\text{P}=\text{C}=\text{C}=\text{P}\sim$ -Teilstuktur** wurde die *E/Z*-isomeren Diphosphabutatrien-Derivate **1** hergestellt, und zwar nach einem der Wittig-Peterson-Kondensation analogen Syntheseprinzip. **1** ist eine stabile, gelbe, kristalline Verbindung.

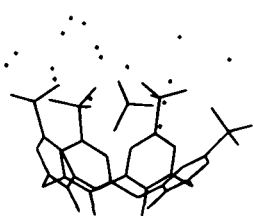


G. Märkl\*, P. Kreitmeier

*Angew. Chem.* 100 (1988) **1411** ... 1412

1,4-Diphosphabutatrien

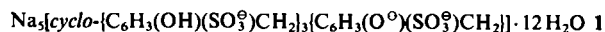
**Alternierende organische und anorganische Schichten** enthält kristallines Natrium-calix[4]arensulfonat **1**. Doppelschichten der korbartigen Pentaanionen wechseln mit Schichten von Natrium-Ionen und Wassermolekülen ab; die Ähnlichkeit mit Tonmineralstrukturen ist unübersehbar. Im Korbhohlraum von **1** wird Aceton gebunden, wobei das O-Atom in die hydrophile Schicht ragt (siehe rechts).



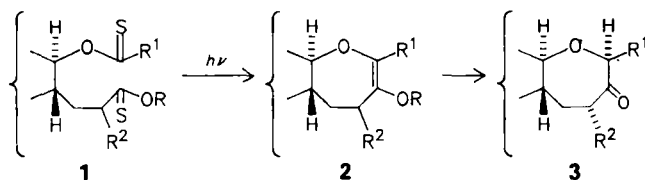
A. W. Coleman, S. G. Bott,  
S. D. Morley, C. M. Means,  
K. D. Robinson, H. Zhang,  
J. L. Atwood\*

*Angew. Chem.* 100 (1988) **1412** ... 1413

Natrium-calix[4]arensulfonate, Komplexe mit neuartiger Schichtstruktur – ein organischer Ton?



**Gesättigte Siebenringe mit einem O-Atom – Oxepane** – werden zunehmend häufiger in Naturstoffen gefunden. Eine neue, vielversprechende Strategie zur Synthese von Oxepanen **3** geht von den Dithionestern **1** aus, die bei Bestrahlung unter  $\text{S}_2$ -Verlust von den Olefinen **2** cyclisieren. Regioselektive Hydrolyse mit Tautomerisierung ergibt schließlich die Oxepane **3**.



K. C. Nicolaou\*, C.-K. Hwang,  
D. A. Nugiel

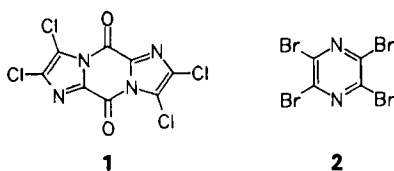
*Angew. Chem.* 100 (1988) **1413** ... 1415

Ein photolytischer Zugang zu Oxepansystemen

Zur katalytischen oxidativen Kupplung von Methan zu Ethylen und Ethan sowie zum Strukturvergleich mit Hochtemperatur-Supraleitern ist die Titelverbindung **1** geeignet. **1** wird wie unten skizziert im offenen Tiegel bei 800°C erhalten. Als Katalysator führt es bei 21% Umsatz zu 40% Ethylen und 12% Ethan. **1** hat eine interessante Schichtstruktur. Die Bi<sup>3+</sup>- und Ca<sup>2+</sup>-Ionen können gleiche Positionen einnehmen, sind aber nicht statistisch verteilt – Ähnliches wurde für Hochtemperatur-Supraleiter postuliert.



In einem Schritt und in Ausbeuten von 60–70% ermöglicht das Katalysatorsystem  $\text{NR}_2\text{X}^\ominus/\text{HX}$ , X = Cl, Br, den Aufbau von Stickstoffheterocyclen wie **1** und **2** aus Dicyan und Oxalylhalogenid. **1** läßt sich leicht nucleophil in funktionalisierte Imidazole spalten, und **2** ist sowohl wegen seiner bakteriziden Wirkung als auch als Synthesebaustein von großem Interesse.



K. D. M. Harris, W. Ueda,  
J. M. Thomas\*, G. W. Smith

*Angew. Chem.* 100 (1988) **1415**... 1416

$\text{Cs}_2\text{Bi}_{10}\text{Ca}_6\text{Cl}_{12}\text{O}_{16}$ : Ein neuer, vom Bis-mutoxidchlorid abgeleiteter Katalysator-typ zur selektiven Oxidation

J. Sundermeyer, H. W. Roesky\*

*Angew. Chem.* 100 (1988) **1417**... 1418

Katalytische Synthesen funktionalisierter Stickstoffheterocyclen aus Dicyan

Der erste Einblick in die Koordinationssphäre von Lithiumtriorganostannaten ist am Beispiel von Lithiumtris(α-furyl)stannat **1** gelungen. Die Verbindung ist als Ionenpaar zu formulieren. Im Anion hat das Lithiumatom eine ungewöhnliche, verzerrt oktaedrische Sauerstoffkoordination. Die Zinnatome sind erwartungsgemäß pyramidal koordiniert.

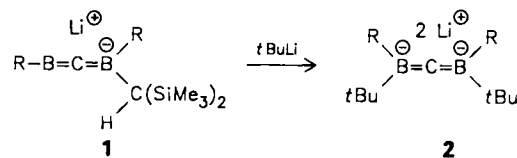


M. Veith\*, C. Ruloff,  
V. Huch, F. Töllner

*Angew. Chem.* 100 (1988) **1418**... 1421

Festkörperstruktur eines Lithiumtriorganostannats

Viele interessante Strukturmerkmale zeichnen die Titelverbindung **2** aus: **2** ist das erste durch zwei Borylsubstituenten stabilisierte Dilithiomethan; NMR- und Röntgendaten belegen seine 1,3-Diborataallen-Struktur. Anders als schon bekannte Dilithiomethan-Derivate, die aggregiert vorliegen, ist **2** monomer (R = 2,4,6-Me<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>).

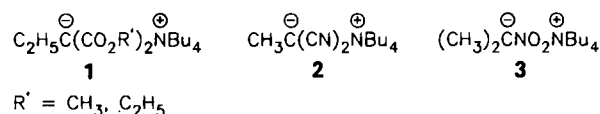


M. Pilz, J. Allwohn, R. Hunold,  
W. Massa, A. Berndt\*

*Angew. Chem.* 100 (1988) **1421**... 1422

Ein monomeres Diboryldilithiomethan mit 1,3-Diborataallen-Struktur

Molmassen bis zu 20 000 bei einer Molmassenverteilung  $\leq 1.3$  werden in der Polymerisation von Acrylsäurebutylester mit den Malonaten **1** erreicht. Auch die ebenfalls metallfreien Salze **2** und **3** polymerisieren Acrylsäureester in THF oder Toluol bei Raumtemperatur glatt. Eine mögliche Erklärung für dieses sich von dem der entsprechenden Natrium- oder Kaliumsalze unterscheidende Verhalten könnte sein, daß für typische Abbruchreaktionen der anionischen Polymerisation Metall-Ionen als Aktivatoren erforderlich sind. **1–3** sind sehr einfach zugänglich und bei 0°C monatelang haltbar.

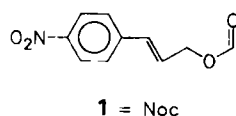


M. T. Reetz\*, T. Knauf, U. Minet,  
C. Bingel

*Angew. Chem.* 100 (1988) **1422**... 1424

Metallfreie Carbanionensalze als Initiatoren für die anionische Polymerisation von Acryl- und Methacrylsäureestern

**Sehr säurestabil** ist die Bindung zwischen der neuen Schutzgruppe **1** und der Aminogruppe von Aminosäuren. Pd<sup>0</sup>-katalysiert läßt sie sich jedoch leicht unter fast neutralen Bedingungen quantitativ abspalten. Weitere Vorteile der Schutzgruppe **1** sind ihre starke UV-Absorption und ihre Stabilität bei der Rh<sup>I</sup>-katalysierten Abspaltung „normaler“ Allylschutzgruppen; ferner sind Aminosäuren mit dieser Schutzgruppe fast immer kristallin.

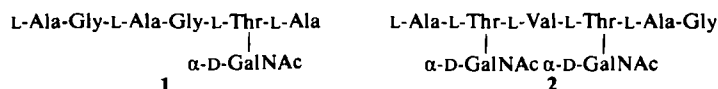


H. Kunz\*, J. März

*Angew. Chem.* 100 (1988) **1424**...1425

**Der *p*-Nitrocinnamylloxycarbonyl(Noc)-Rest – eine säurestabile, unter neutralen Bedingungen entfernbare Aminoschutzgruppe für Peptid- und Glycopeptidsynthesen**

**4-Alkoxybenzylalkohol-Harze** sind geeignete Träger für die Festphasensynthese von *O*-Glycopeptiden. Dies konnte durch die Synthesen der Hexapeptide **1** und **2** in 55 bzw. 48% Ausbeute, bezogen auf die erste angeknüpfte Aminosäure, belegt werden.  $\beta$ -Eliminierung, Racemisierung oder Glycosidspaltung wurden nicht beobachtet.

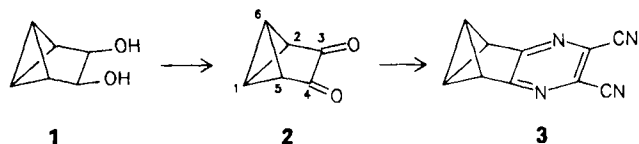


H. Paulsen\*, G. Merz, U. Weichert

*Angew. Chem.* 100 (1988) **1425**...1427

### Festphasensynthese von *O*-Glycopeptidsequenzen

Für die Umwandlung gespannter *cis*-1,2-Cyclopentandiole wie **1** in  $\alpha$ -Diketone wie **2** ist die Swern-Oxidation hervorragend geeignet. **2**, das Valen von *o*-Benzochinon, kann nun leicht erhalten werden. Sein Synthesepotential wird durch den Aufbau anderer Valene wie **3** demonstriert (Umsetzung von **2** mit Diaminomaleonitril).

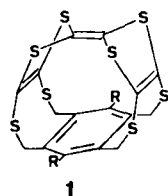


M. Christl\*, A. Kraft

*Angew. Chem.* 100 (1988) **1427** ... 1428

**Tricyclo[3.1.0.0.2.6]hexandion (das Valen des *o*-Benzochinons), Bicyclo[2.1.1]hexan-2,3-dion und Valene eines Chinoxalins, des Phenazins sowie eines Benzophenazins**

Die chemischen und elektronischen Eigenschaften von Tetrathiafulvalen (TTF) verändern sich deutlich, wenn das Molekül abgelenkt wird. In den Titelverbindungen 1, R = OPr oder OHex, ist eine solche Teilstruktur enthalten. Die Käfigverbindung 1 ist gut zugänglich und die Löslichkeitsverbessernden Substituenten R lassen sich leicht variieren.

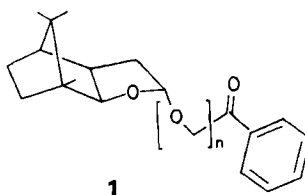


J. Röhrich, P. Wolf,  
V. Enkelmann, K. Müllen\*

*Angew. Chem.* 100 (1988) 1429..1430

### Ein Donorkäfig mit verbogener Tetra-thiafulvalen-Einheit

**Können enantiomerenreine Oligooxymethylenschauben unter Mitwirkung stereoelektronischer Effekte Chiralität induzieren?** Diese Frage wurde anhand der Modellverbindung **1**,  $n = 1-4$ , untersucht. Die asymmetrische Induktion – bestimmt durch nucleophile Methylierung – hatte in allen Fällen die gleiche Richtung. Dieser Befund läßt die Beteiligung von Paraformaldehyd bei der Amplifikation von Chiralität in der chemischen Evolution als möglich erscheinen.



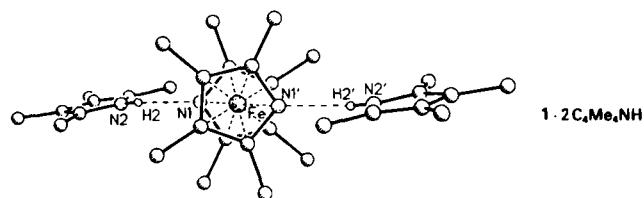
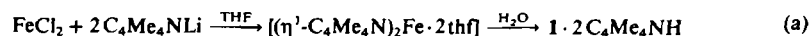
C. R. Noe\*, M. Knollmüller,  
P. Ettmayer

*Angew. Chem.* 100 (1988) **1431** ... 1433

### Paraformaldehyd als möglicher Chiralitätsamplifikator



„Jein“ könnte die Antwort auf die Titelfrage lauten. Zwar gelang es nicht, das Diazaferrocen **1** nachzuweisen, wohl aber konnte der Komplex  $1 \cdot 2 \text{C}_4\text{Me}_4\text{NH}$  isoliert und charakterisiert werden. Er wurde in der Reaktionsfolge (a) gebildet.

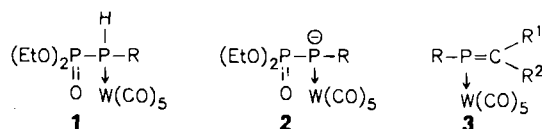


N. Kuhn\*, E.-M. Horn,  
R. Boese, N. Augart

*Angew. Chem.* 100 (1988) **1433** ... 1435

Gibt es ein 1,1'-Diazaferrocen?

Phosphorylphosphankomplexe **1** sind die idealen Ausgangsverbindungen zur Herstellung von „Phospha-Wittig“-Reagentien **2**, die mit Aldehyden und Ketonen zu den entsprechenden Phosphaalkenen **3** reagieren. Diese können direkt oder nach Abfangen, z.B. mit MeOH oder Cyclopentadien, isoliert werden. Auch ein Freisetzen der Phosphaalkene aus **3** sollte möglich sein. R = Me, Ph.

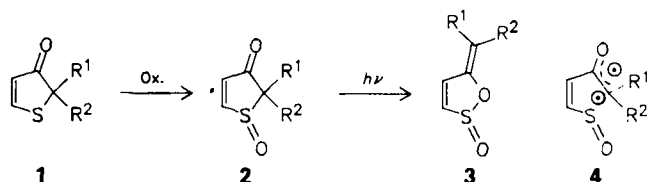


A. Marinetti, F. Mathey\*

*Angew. Chem.* 100 (1988) **1435** ... 1437

Ein neuer Zugang zur PC-Doppelbindung: Die „Phospha-Wittig“-Reaktion

Neuartige, vielversprechende Zwischenprodukte für die organische Synthese sind die cyclischen *s-trans*-1,3-Diene **3**, die sich leicht und selektiv aus den cyclischen Ketovinylsulfoniden **2** erhalten ließen. Diese Photoreaktion überrascht, denn die Verbindungen **1** reagieren bei Belichtung völlig anders. Die Photoisomerisierung von **2** verläuft wahrscheinlich über das Diradikal **4**.



R. Kowalewski, P. Margaretha\*

*Angew. Chem.* 100 (1988) **1437**

5-Isopropyliden-1,2-oxathiol-2-oxid durch Photoisomerisierung von 2,2-Dimethyl-3(2H)-thiophenon-1-oxid

\* Korrespondenzautor

## Neue Bücher

**Ions in Solution: Basic Principles of Chemical Interactions**  
J. Burgess

C. Reichardt  
*Angew. Chem.* 100 (1988) **1438**

**Introduction to Microscale High-Performance Liquid Chromatography**  
D. Ishii

H. Engelhardt  
*Angew. Chem.* 100 (1988) **1438**

**The Chemistry of the Cyclopropyl Group**  
S. Patai, Z. Rappoport

M. Christl  
*Angew. Chem.* 100 (1988) **1439**