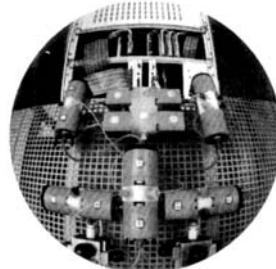


# ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben  
von der Gesellschaft  
Deutscher Chemiker

100 (1988) 11

**Das Titelbild** zeigt in Ausschnitten eine computergesteuerte, automatische Apparatur zur schnellen Trennung kurzlebiger Atomkerne durch Flüssigkeitschromatographie. Oben ist der programmierbare elektronische Steuerteil zu sehen, der den Ablauf der Trennung kontrolliert. In der Mitte ist die Sammelposition abgebildet; dort werden die durch einen Gasjet angelieferten Produkte kernchemischer Reaktionen abgeschieden und gelöst. Die so gewonnenen Lösungen werden abwechselnd auf eine der beiden Chromatographiesäulen gegeben, die sich in den metallenen Heizblöcken am unteren Bildrand befinden. Der Fluß verschiedener Elutionsmittel wird über pneumatische Ventile – in den roten Zylindern – gesteuert. Solche Apparaturen werden bei der Suche nach überschweren Elementen benutzt. Was dabei und bei der Synthese der schwersten chemischen Elemente herausgekommen ist und noch herauskommen kann, berichtet G. Herrmann auf Seite 1471 ff. (Photographie: A. Zschau, GSI Darmstadt)



## Aufsätze

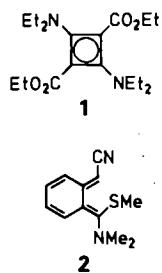
**Element 107, 108 und 109, die drei schwersten künstlichen Elemente**, wurden am Darmstädter Schwerionenbeschleuniger UNILAC durch Kernverschmelzung aus den schwersten stabilen Atomkernen, Blei-208 und Bismut-209, und den neutronenreichsten stabilen Isotopen des Chroms und des Eisens hergestellt. Die Ausbeuten sind äußerst gering; vom Element 109 wurden bisher nur drei Atome beobachtet. Auch alle anderen Elemente jenseits des Urans sind Produkte kernchemischer Synthesen. Nicht gelungen ist bisher der Nachweis der theoretisch vorausgesagten „überschweren“ Elemente mit Ordnungszahlen um 114 und Neutronenzahlen um 184: Sie sollten zwar existieren können, doch fehlt es bisher an einem Weg, sie herzustellen.

G. Herrmann\*

*Angew. Chem.* 100 (1988) 1471 ... 1491

Synthese schwerster chemischer Elemente – Ergebnisse und Perspektiven

**Aromatizität und Antiaromatizität und ihr weites Umfeld** wurden schon immer kontrovers diskutiert. Das Donor-Acceptor-Konzept hat neue Argumente zum Verständnis dieser Begriffe geliefert: Donor- und Acceptor-substituenten im gleichen Molekül stabilisieren cyclische Verbindungen mit  $(4n)\pi$ -Elektronen (siehe 1) und destabilisieren solche mit  $(4n+2)\pi$ -Elektronen (siehe 2: aromatisiert nicht). Die neuen Verbindungen dieser Art interessieren u.a. für Entwicklungen auf dem Gebiet der organischen Metalle und Ferromagnete sowie in der nichtlinearen Optik.

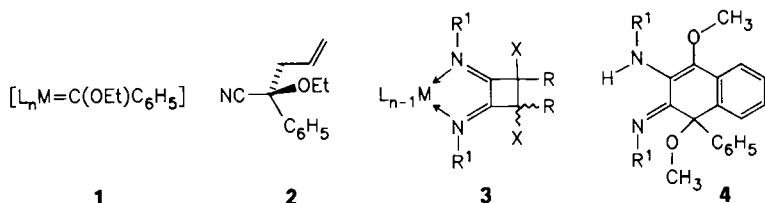


R. Gompper\*, H.-U. Wagner

*Angew. Chem.* 100 (1988) 1492 ... 1511

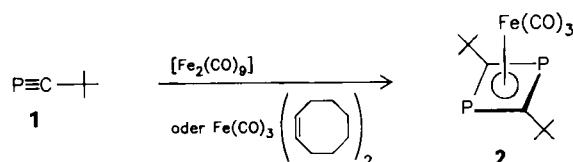
Donor-Acceptor-substituierte cyclische  $\pi$ -Elektronensysteme – Prüfsteine für Theorien und Bausteine für neue Materialien

**Fünf Parameter zur Reaktivitätsabstufung** stehen bei Keteniminkomplexen  $[L_nM(R^1N=C=CR)]$  zur Verfügung: das Metall, dessen Liganden und die drei Substituenten an der  $N=C=C$ -Einheit. Zwei Beispiele für die vielfältigen Verwendungsmöglichkeiten sind die doppelte C,C-Verknüpfung am Carbenkohlenstoffatom des Komplexes **1** mit  $H_2C=CH-CH_2-NC$  zu **2** durch Insertion (Bildung des Keteniminkomplexes), Umlagerung und Ligandenaustausch sowie die „Dimerisierung“ zu Komplexen des Typs **3**, aus denen für  $R = Ph$  durch Erwärmung Dihydronephthaline **4** erhalten werden können.



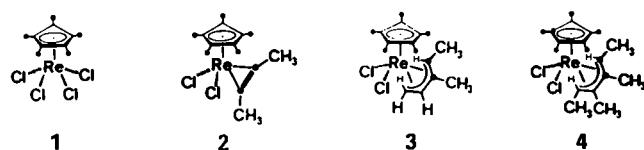
**Aussagen über den festen Zustand durch NMR-spektroskopische Untersuchungen** wurden durch die Kombination von dipolarer Entkopplung, Kreuzpolarisation und Probenrotation unter dem „magischen“ Winkel möglich. So werden heute auch in Industrielaboratorien Probleme der Konformation, Kristallstruktur, Moleküldynamik und molekularen Mischbarkeit von Polymeren studiert. Selbstverständlich sind durch die hochauflösende Festkörper-NMR-Spektroskopie auch Informationen über chemische Strukturelemente der untersuchten Substanzen zugänglich. Die Möglichkeiten der ein-dimensionalen CP/MAS- $^{13}C$ -NMR-Spektroskopie werden an Studien von industriell bedeutsamen Homo- und Copolymeren erläutert.

**Niederkoordinierte Phosphorverbindungen** finden seit ihrer erstmaligen Synthese lebhaftes Interesse. Eines der Paradebeispiele ist **1** – als *tert*-Butylphosphaacetylen oder 3,3-Dimethyl-1-phospha-1-butin bekannt. **1** und Analoga lassen sich z. B. in Heterocyclen einbauen, als neue Komplexliganden verwenden und mit Organometallreagentien cyclooligomerisieren. Phosphaalkine haben bezüglich ihrer Reaktivität wenig mit Nitrilen gemeinsam, zeigen aber um so mehr Verwandtschaft mit den isoelektronischen Alkinen.



## Zuschriften

**Als nützliches Zwischenprodukt für Organorheniumkomplexe** erwies sich der aus dem Tetrachlorid **1** herstellbare Alkinkomplex **2**. In Gegenwart katalytischer Mengen  $HBF_4$  konnte **2** in Toluol mit Ethylen und 2-Buten zu den 1,3-Dienkomplexen **3** bzw. **4** umgesetzt werden. Mit 2-Butin und Acetonitril findet in Gegenwart äquimolarer  $HBF_4$ -Mengen ein Cl/Ligand-Austausch, aber keine CC-Kupplung statt.



R. Aumann\*

Angew. Chem. 100 (1988) 1512 ... 1524

Keteniminkomplexe aus Carbenkomplexen und Isocyaniden – vielseitige Bausteine für Carbocyclen und N-Heterocyclen [Neue synthetische Methoden (74)]

R. Voelkel\*

Angew. Chem. 100 (1988) 1525 ... 1540

Hochauflösende Festkörper- $^{13}C$ -NMR-Spektroskopie von Polymeren [Neue analytische Methoden (37)]

M. Regitz\*, P. Binger

Angew. Chem. 100 (1988) 1541 ... 1565

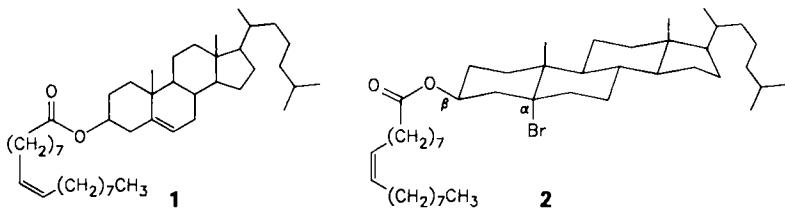
Phosphaalkine – Synthesen, Reaktionen, Koordinationsverhalten [Neue synthetische Methoden (73)]

W. A. Herrmann\*, R. A. Fischer,  
E. Herdtweck

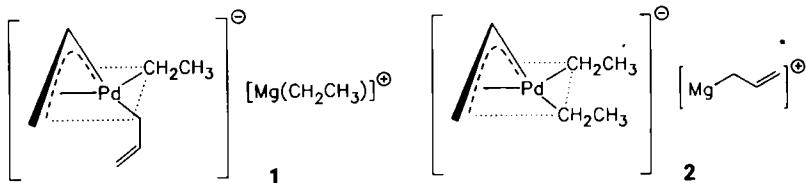
Angew. Chem. 100 (1988) 1566 ... 1568

Säurekatalysierte Alkin/Alken-Kuppung an  $Re^{III}$ -Zentren

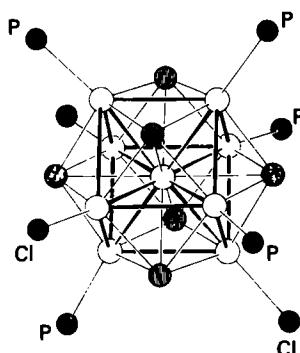
**Ressourcenschonend und quantitativ** addieren Kristalle von Cholesterin und einigen seiner Ester, z. B. 1, die reaktiven Gase HBr und Br<sub>2</sub>. Kinetisch kontrolliert entstehen bei diesen sehr einfach durchführbaren Reaktionen diastereospezifisch die kristallinen Addukte, z. B. 2, ohne zwischenzeitliches Schmelzen.



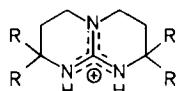
NMR-spektroskopisch bei tiefer Temperatur identifiziert wurden 1 und 2 als Zwischenstufen der Bildung von amorphem MgPdC<sub>x</sub>H<sub>y</sub> 3 aus Mg(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> und [Pd(η<sup>3</sup>-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]. Das experimentell bestimmte Produktverhältnis 3 : Ethen : Propen : Ethan = 1 : 2 : 1 : 1 konnte durch die Annahme einer weiteren Zwischenstufe, die aus 2 und Mg(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> entstehen könnte, plausibel gemacht werden. 3 interessiert als metallorganische Vorstufe für die Abscheidung intermetallischer Verbindungen aus der Gasphase.



Eine Verlängerung der Ni-Ni-Bindungen bewirkt die Einlagerung eines Ni-Atoms in einen Ni<sub>8</sub>-Cluster (von 251–269 auf 277–285 pm). Dies ergab die Röntgenstrukturanalyse von 1, das zusammen mit 2, etwas Nickel und weiteren nicht identifizierten Komplexen aus [NiCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] und PhAs(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> entsteht. Die Bindungen zum interstitiellen Ni-Atom dagegen sind deutlich kürzer: Ni-Ni(Cl) 245–248, Ni-Ni(PPh<sub>3</sub>) 238–242 pm. ○ = Ni, ● = As.



Durch Adaption des Erkennungsprinzips vieler biogener Rezeptoren, die die Wechselwirkung der Guanidiniumfunktion von Arginylseitenketten mit Carboxylat- und Phosphatgruppen von Substraten nutzen, konnten neue Wirtverbindungen entworfen und synthetisiert werden. Die bicyclischen Guanidinium-Verbindungen (1, schematisch) binden p-Nitrobenzoat (NMR-Titration) und Acetat (Röntgenstrukturanalyse).



- 1a, R = CH<sub>3</sub>  
1b, R = CH<sub>2</sub>—CH=CH<sub>2</sub>  
1c, R = CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—OH

G. Kaupp\*, C. Seep

Angew. Chem. 100 (1988) 1568 ... 1569

Diastereospezifische Gas/Festkörper-Additionen mit Cholesterin-Derivaten

B. Bogdanović\*, S. C. Huckett,  
U. Wilczok, A. Rufińska

Angew. Chem. 100 (1988) 1569 ... 1572

Organobimetallkomplexe aus Mg und Pd als Zwischenstufen bei der Bildung von amorphem MgPdC<sub>x</sub>H<sub>y</sub> aus Mg(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> und [Pd(η<sup>3</sup>-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]

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

Angew. Chem. 100 (1988) 1572 ... 1573

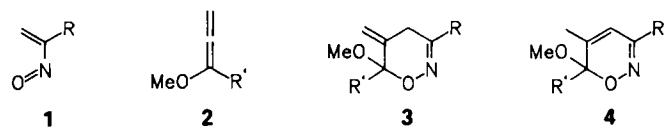
[Ni<sub>9</sub>(μ<sub>4</sub>-As)<sub>6</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>5</sub>Cl<sub>3</sub>], ein kubisch innenzentrierter Ni<sub>9</sub>-Cluster

G. Müller, J. Riede,  
F. P. Schmidtchen\*

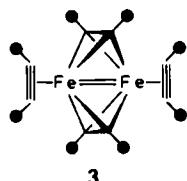
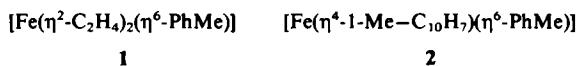
Angew. Chem. 100 (1988) 1574 ... 1575

Wirt-Gast-Bindung von Oxoanionen an Guanidinium-Ankergruppen

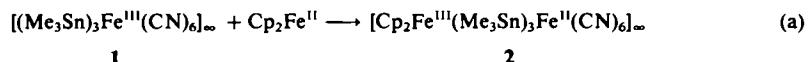
**Die Cycloadditionen von Nitrosoalkenen 1 an Methoxyallene 2 sind Beispiele für die bisher seltenen Diels-Alder-Reaktionen mit inversem Elektronenbedarf, an denen donorschützte Allene beteiligt sind. Die regioselektiv gebildeten 1,2-Oxazinderivate 3 und 4 sind Ausgangsverbindungen für die Synthese weiterer Heterocyclen ( $R = \text{Ph}, \text{CO}_2\text{Et}, \text{CF}_3$ ;  $R' = \text{H}, \text{CH}(\text{OH})\text{Me}, \text{C}(\text{OH})\text{Me}_2$ ).**



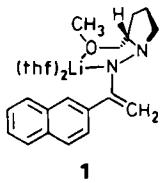
**Der erste strukturell charakterisierte homoleptische Alkinmetall-Cluster 3 entsteht aus den durch Cokondensation zugänglichen Komplexen 1 und 2 bei Umsetzung mit Bis(trimethylsilyl)ethin. Bezogen auf verdampftes Eisen beträgt die Ausbeute an 3 30–50%. 3 ist diamagnetisch, so daß trotz des relativ großen Fe–Fe-Abstands (2.465 Å) eine FeFe-Doppelbindung angenommen werden muß. • = SiMe<sub>3</sub>**



**Einfaches Miteinanderverreiben bei Raumtemperatur genügt, um Ferrocen in das neue 3D-Koordinationspolymer 1 quantitativ einzulagern [Gl. (a)]. Aus dem tiefblauen, paramagnetischen Intercalat 2 lässt sich gleichwohl im Hochvakuum bei 80–160°C innerhalb von drei Tagen etwa die Hälfte des Ferrocens wieder heraussublimieren.**



**Tiefere Einblicke in die Struktur des 1-Azaallyl-Anions eines SAMP-Hydrazons eröffnet die erste Röntgenstrukturanalyse eines chiralen, monomeren Azaenolats. In den rubinroten Kristallen von 1, dem lithierten 2-Acetylnapthalin-SAMP-hydrazon, liegt eine  $\eta^1\text{-N}$ -Struktur mit intramolekularer Methoxychelatisierung und Solvatisierung des Lithium-Ions durch zwei THF-Moleküle vor.**



R. Zimmer, H.-U. Reißig\*

Angew. Chem. 100 (1988) **1576** ... 1577

Methoxyallene als Komponenten in Diels-Alder-Reaktionen mit inversem Elektronenbedarf: Synthese von 6*H*-1,2-Oxazinen

H. Schäufele, H. Pritzkow, U. Zenneck\*

Angew. Chem. 100 (1988) **1577** ... 1578

Tetrakis[bis(trimethylsilyl)ethin]dieisen

P. Brandt, A. K. Brimah, R. D. Fischer\*

Angew. Chem. 100 (1988) **1578** ... 1580

Teilreversible Intercalation von Ferrocen in ein Zeolith-ähnliches Wirtgitter aus Fe(CN)<sub>6</sub>- und Me<sub>3</sub>Sn-Bausteinen

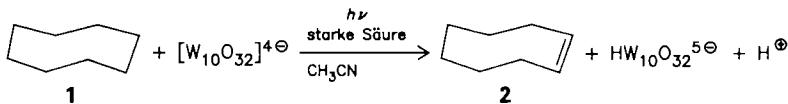
**Trotz der großen Bedeutung der N–H···N-Wasserstoffbrückenbindung in Chemie und Biochemie war die Struktur des einfachsten Systems mit dieser Bindung, [H,N–H···NH<sub>3</sub>]<sup>⊕</sup>, im Festkörper bisher nicht bekannt. Einkristall-Röntgenstrukturuntersuchungen an NH<sub>4</sub>I·NH<sub>3</sub> haben gezeigt, daß die Wechselwirkung NH<sub>4</sub><sup>⊕</sup>···NH<sub>3</sub> zur Bildung des Kations N<sub>2</sub>H<sub>7</sub><sup>⊕</sup> führt. Der durch Kleinst-Quadrat-Verfeinerung erhaltene N–N-Abstand beträgt 269(5) pm und ist damit etwas kleiner als der von Scheiner und Harding 1982 berechnete Gleichgewichtsabstand von 273.1 pm.**

H.-J. Berthold\*, W. Preibsch,  
E. Vonholdt

Angew. Chem. 100 (1988) **1581** ... 1583

Zur Struktur des Kations N<sub>2</sub>H<sub>7</sub><sup>⊕</sup> mit einer Wasserstoffbrückenbindung vom Typ N–H···N im Monoammoniak-Addukt von Ammoniumiodid

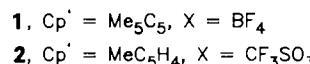
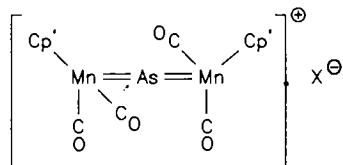
**Das homogene System  $[n\text{Bu}_4\text{N}]_4[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]$ /starke Säure/Acetonitril/Alkan** ist das erste Polyoxometallatsystem, das eine Photoredoxchemie – Umwandlung von Licht in chemische Energie – mit hohen Quantenausbeuten ermöglicht. Alkane werden von diesem System mit UV-Licht niedriger Energie ( $\lambda > 360 \text{ nm}$ ) selektiv photodehydriert. Reaktion 1 → 2 ist eine typische Umsetzung.



**Größere Änderungen von Bindungsverhältnissen und Struktur** beim Protonentransfer zwischen den beiden Sauerstoffatomen in 1 sind die Ursache dafür, daß die Tautomerisierung  $1 \rightleftharpoons 1'$  langsam ist. Die Gleichgewichtseinstellung ist 1. Ordnung und hat eine Halbwertszeit von 11 h! Wichtigster Grund für die hohe Aktivierungsbarriere der Tautomerisierung ist die notwendige Umordnung der Acetylen-Liganden.

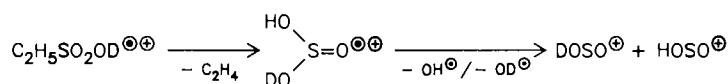


Einen Winkel von  $176.3^\circ$  am As-Atom findet man in 1. Auch für 2 konnte röntgenographisch die Linearität der Mn-As-Mn-Einheit belegt werden. Damit sind 1 und 2 die ersten Verbindungen mit einem linear  $\mu_2$ -koordinierenden Element der fünften Hauptgruppe. Die Anordnung der Mn-Liganden in 1 ist mit einer allenanalogen Formulierung  $\text{Mn}=\text{As}=\text{Mn}$  in Einklang.

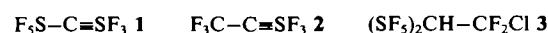


**Sechseckige kolloide Kupferpartikel enger Größenverteilung** entstehen bei der Reduktion einer Acetonitril-Lösung von  $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  mit Hydrazinhydrat in Gegenwart von Poly(vinyl-2-pyrrolidon). Die tiefroten Sole, die elektromikroskopisch charakterisiert wurden, sind unter Inertgas extrem beständig. Selbst nach vollständiger Trocknung können sie redispersiert werden. Erst durch 30minütiges Erhitzen des getrockneten Sols bildet sich ein unlöslicher roter Film, und zwar wahrscheinlich unter Vernetzung des Polymers.

**Schweflige Säure ( $\text{H}_2\text{SO}_3$ ) und ihr Radikalkation  $\text{H}_2\text{SO}_3^{\bullet\oplus}$**  sind stabile Moleküle, wie Neutralisations/Reionisations-MS-Experimente und ab-initio-Berechnungen zweifelsfrei belegen. Die Nichtexistenz dieser beiden Spezies in Lösung spiegelt keine intrinsische Eigenschaft wider, sondern ist milieubedingt. Das Schlüsselexperiment mit deuteriertem Ausgangsstoff und Produkt ist unten skizziert.



Eine lineare S-C-S-Einheit ergab die Tieftemperatur-Röntgenstrukturanalyse von 1, während die C-C-S-Einheit in 2 gewinkelt ist. Vorstufen auf dem Weg zu 1 enthalten zwei  $\text{SF}_5$ -Gruppen an *ein* C-Atom gebunden; dadurch wird die Rotation um die benachbarte C-C-Bindung, z. B. in 3, so stark gehindert, daß sogar bei Temperaturen über  $25^\circ\text{C}$  zwei Konformere nebeneinander NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden können.



R. F. Renneke, C. L. Hill\*

Angew. Chem. 100 (1988) 1583...1585

Selektive photochemische Dehydrierung gesättigter Kohlenwasserstoffe mit Quantenausbeuten von nahezu Eins

T. K. G. Erikson, J. M. Mayer\*

Angew. Chem. 100 (1988) 1585...1586

Langsamer Protonentransfer in einem Hydroxo(oxo)rhenium-Komplex

A. Strube, G. Huttner\*, L. Zsolnai

Angew. Chem. 100 (1988) 1586...1588

Lineare Zweifachkoordination von Arsen in  $[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{As}=\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}']^\oplus$

A. C. Curtis, D. G. Duff,  
P. P. Edwards\*, D. A. Jefferson\*,  
B. F. G. Johnson\*, A. I. Kirkland,  
A. S. Wallace

Angew. Chem. 100 (1988) 1588...1590

Ein Kupfer-Organosol mit wohldefinierter Morphologie

D. Sülzle, M. Verhoeven,  
J. K. Terlouw, H. Schwarz\*

Angew. Chem. 100 (1988) 1591...1592

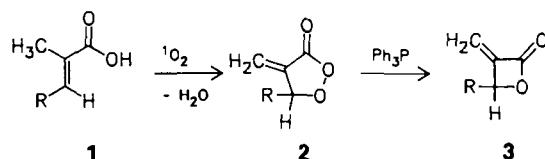
Erzeugung und Charakterisierung der schwefligen Säure ( $\text{H}_2\text{SO}_3$ ) und ihres Radikalkations als stabile Moleküle in der Gasphase

R. Gerhardt, T. Grelbig, J. Buschmann,  
P. Luger, K. Seppelt\*

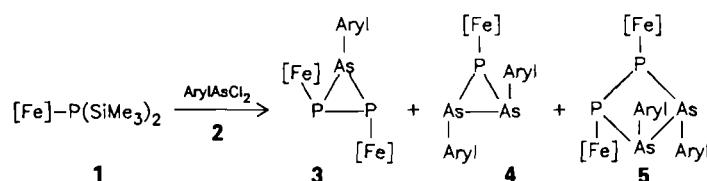
Angew. Chem. 100 (1988) 1592...1594

Die  $\text{SF}_5$ -Einheit als sterische Schutzgruppe; Synthese und Struktur von  $\text{F}_3\text{S}-\text{C}\equiv\text{SF}_3$

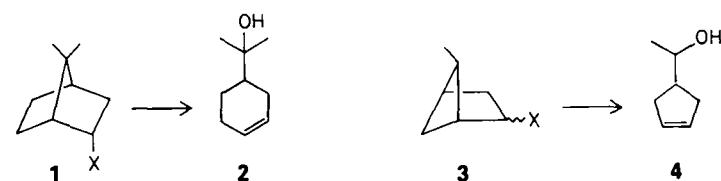
Erstaunlicherweise noch unbekannt waren bisher die Titelverbindungen 3. Die ersten drei Verbindungen dieses Typs wurden nun aus den Methacrylsäurederivaten 1 über die Peroxylactone 2 zugänglich. Dies belegt einmal mehr die Eignung von Phosphanen zur Desoxygenierung cyclischer Verbindungen. Interessant ist die hohe Funktionalität von 3 (R = Me, Et, iPr).



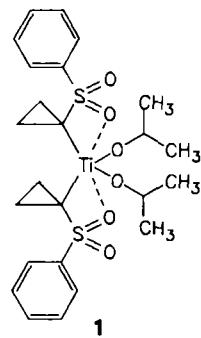
Die phosphor- und arsenhaltigen Kleiringverbindungen 3–5 entstehen bei der Umsetzung des Bis(trimethylsilyl)phosphido-Komplexes 1 mit dem Aryl(dichlor)arsan 2. Die Röntgenstrukturanalyse von 3 liefert die ersten Strukturparameter eines Diphosphaarsiran-Derivates, die allerdings keine Besonderheiten zeigen ( $[Fe] = (C_5Me_5)(CO)_2Fe$ ; Aryl = 2,4,6-tBu<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>).



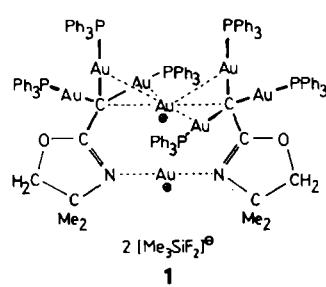
Fragmentierungen bicyclischer Edukte wie 1 und 3 (X = N<sub>2</sub><sup>+</sup>, OBs) verlaufen mit überwiegender, aber unvollständiger Inversion am elektrofugen Kohlenstoffatom zu 2 bzw. 4; sie sind daher als Grenzfälle der nucleophilen Substitution einzustufen.



Ein viergliedriger Chelatring aus O, S, C und Ti kennzeichnet die Struktur von 1 im Kristall. Dies bedeutet, daß Ti über das „Carbanion“-C-Atom und ein O-Atom der Sulfonylgruppe an das deprotonierte Sulfon gebunden ist. NMR-spektroskopischen Befunden zufolge liegt 1 auch in Lösung als Organotitanverbindung vor.



Ein Au<sub>8</sub>-Cluster ungewöhnlicher Struktur, das Dikation von 1, entsteht bei der Polyaurierung von 2,4,4-Trimethyl-4,5-dihydrooxazol. Das erwartete Dihydrooxazol mit der peraurierten 2-Methylgruppe reagiert jedoch mit Ph<sub>3</sub>PAuCl/CsF im Überschuß unter Au<sup>1+</sup>-Anlagerung weiter zu 1. Die hochaurierten C-Atome sind tetragonal-pyramidal koordiniert. Da auch der Abstand zwischen den beiden zentralen Au-Atomen mit 2.811(1) Å kurz ist, sind alle acht Au-Atome Bestandteile eines Clusters. Überraschend war auch das Gegenion [Me<sub>3</sub>SiF<sub>2</sub>]<sup>⊖</sup>.



W. Adam\*, L. Hasemann, F. Precht

Angew. Chem. 100 (1988) 1594...1595

α-Methylen-β-lacton, ein neuer Heterocycloids durch Desoxygenierung von α-Methylen-β-peroxylactonen mit Triphenylphosphan

L. Weber\*, D. Bungardt,  
U. Sonnenberg, R. Boese

Angew. Chem. 100 (1988) 1595...1596

Synthese und Molekülstruktur  
des Diphosphaarsirans  
[[|(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)(CO)<sub>2</sub>Fe]P]<sub>2</sub>AsC<sub>6</sub>H<sub>2</sub>tBu<sub>3</sub>]

W. Kirmse\*, K. Zander

Angew. Chem. 100 (1988) 1596...1598

Stereochemie der nucleophilen Substitution am elektrofugen Kohlenstoffatom

H.-J. Gais\*, J. Vollhardt,  
H. J. Lindner, H. Paulus

Angew. Chem. 100 (1988) 1598...1600

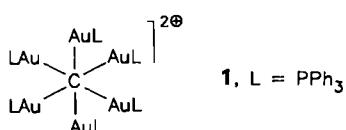
Synthese und Struktur von [cyclo<sub>4</sub>C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>–SO<sub>2</sub>Ph]<sub>2</sub>Ti[OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, einem C-titanierten „α-Sulfonylcarbanion“

F. Scherbaum, B. Huber,  
G. Müller, H. Schmidbaur\*

Angew. Chem. 100 (1988) 1600...1602

Über die CH-Acidität des 2,4,4-Trime-thyl-4,5-dihydrooxazols zu Triaurome-thanen und neuartigen Gold-Clustern

Zur Klasse der „Stachelschwein-Verbindungen“ gehört das Titelkation 1, dessen Struktur als  $BPh_4^-$ -Salz bestimmt wurde. Das analytisch, massenspektrometrisch und röntgenographisch nachgewiesene interstitielle C-Atom besetzt das kristallographische Inversionszentrum in einem Oktaeder aus Goldatomen. Die Struktur wird vermutlich auch durch  $Au \cdots Au$ -Wechselwirkungen stabilisiert. Die Peripherie von Tetraauriomethanen ist offenbar „aurophil“ gegenüber weiteren  $LAu^{\oplus}$ -Ionen, so daß spontan das hypervalente Komplex-Kation  $[C(AuL)_6]^{2\oplus}$  entsteht. Bei den früher als  $(AuL)^{2\oplus}$  formulierten, angeblich unzentrierten oktaedrischen Cluster-Kationen handelt es sich vermutlich ebenfalls um die jetzt gefundene C-zentrierte Variante.

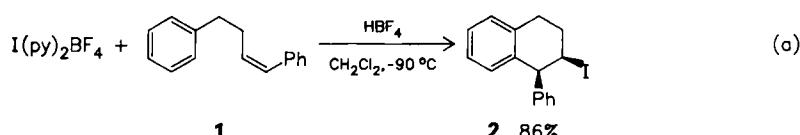


**F. Scherbaum, A. Grohmann,  
B. Huber, C. Krüger,  
H. Schmidbaur\***

Angew. Chem. 100 (1988) 1602...1604

„Auropphilie“ als Konsequenz relativistischer Effekte: Das Hexakis(triphenylphosphanaurio)methan-Dikation  $[(Ph_3PAu)_6Cl]^{2+}$

**Gute Verfügbarkeit der Ausgangsverbindungen und vielseitige Funktionalisierungsmöglichkeiten der Produkte** zeichnen die Titelreaktion  $1 \rightarrow 2$  aus, die exemplarisch in Gleichung (a) gezeigt ist. Weitere Vorteile sind gute Ausbeute, hohe Diastereoselektivität und leichte Reinigung der erhaltenen Carbocyclen.

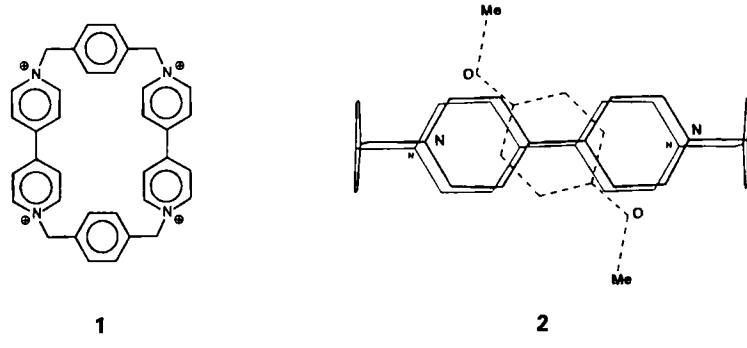


J. Barluenga\*, J. M. González,  
P. J. Campos, G. Asensio

Angew. Chem. 100 (1988) 1604...1605

### Iod-induzierte stereoselektive Carbocyclisierungen - Beispiele für eine breit anwendbare, neue Methode zur Synthese von Cyclohexan- und -hexen-Derivaten

Eine neuartige Wirkverbindung, die Charakteristika von Zeolithen aufweist, aber aus organischen und anorganischen Ionen aufgebaut ist, ist das Salz  $\mathbf{1} \cdot 4\text{PF}_6 \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$ . Das makrocyclische Tetrakation  $\mathbf{1}$  kann in zwei Stufen aus Bipyridin und 1,4-Bis(brommethyl)benzol synthetisiert werden. Röntgenstrukturanalyse und Rechnungen ergaben, daß das Tetrakation  $\mathbf{1}$  die Struktur einer Schachtel hat, bei der die *p*-Phenyl- und Paraquateinheiten leicht verbogen sind. Das  $\text{PF}_6^-$ -Salz von  $\mathbf{1}$  ist in organischen Solventien löslich, das  $\text{Cl}^-$ -Salz in Wasser.  $\mathbf{1} \cdot 4\text{PF}_6$  bildet in Acetonitril mit Dimethoxybenzolen schwache  $1 : 1$ -Einschlußkomplexe, die durch Charge-Transfer-Wechselwirkungen stabilisiert werden. Nach Strukturuntersuchungen an den Einschlußkomplexen befinden sich die  $\pi$ -elektronenreichen Gastmoleküle im Hohlräum ( $\mathbf{2}$ ), der aufgrund der Stapelung von Tetrakation- und Anionen/Neutralmolekülschichten – abwechselnd in einem Stapel – kanalartig ist.



B. Odell, M. V. Reddington,  
A. M. Z. Slawin, N. Spencer,  
J. F. Stoddart\*, D. J. Williams

Angew. Chem. 100 (1988) 1605...1608

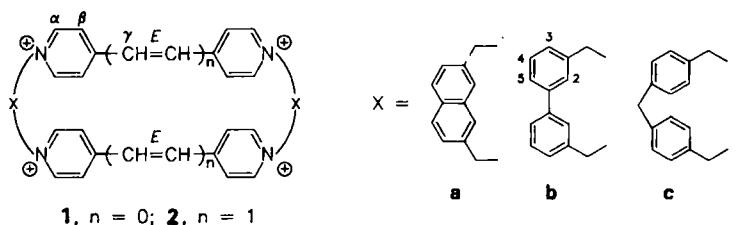
### Cyclobis(paraquat-*p*-phenylen), ein tetraokationischer Mehrzweckrezeptor

P. R. Ashton, B. Odell,  
M. V. Reddington, A. M. Z. Slawin,  
J. F. Stoddart\*, D. J. Williams

Angew. Chem. 100 (1988) 1608...1611

Isostrukturelle Rezeptorstapel mit alternierenden Ladungen; die Einschlußverbindungen von Hydrochinon- und Brenzcatechin-dimethylethern mit Cyclobis(paraquat-*p*-phenylen)

**Der Templateffekt eines Kohlenwasserstoffs** konnte überraschend erstmals nachgewiesen werden: Bei der Eintopfsynthese des tetrakationischen Makrocyclus **1c** steigt die Ausbeute von 3–5% auf 16%, wenn Phenanthren im Überschuß zugegen ist. Als neue  $\pi$ -Acceptor-Wirtverbindungen nehmen die phanartigen Tetrakationen **1a–1c** und **2a–2c** Arene als  $\pi$ -Donoren sandwichartig in ihren Hohlraum auf.

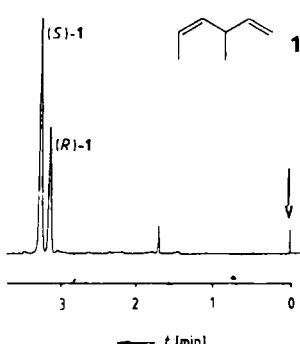


M. Bühner, W. Geuder,  
W.-K. Gries, S. Hüning\*,  
M. Koch, T. Poll

Angew. Chem. 100 (1988) **1611** ... 1614

Ein neuer Typ kationischer Wirtmoleküle mit  $\pi$ -Acceptor-Eigenschaften

**Ein perptyliertes  $\beta$ -Cyclodextrin** als stationäre Phase ermöglicht die problemlose Enantiomerentrennung chiraler Olefine. Selbst acyclische Olefine wie **1**, das aus der enantioselektiven Verknüpfung von 1,3-Pentadien mit Ethen an einem chiralen Eisenkatalysator hervorgeht, werden getrennt. Dies ermöglicht eine einfache Bestimmung der Enantiomerausbeute.

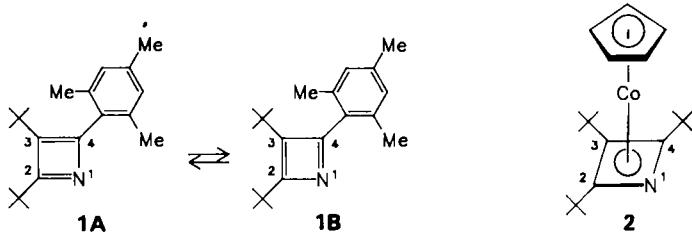


J. Ehlers, W. A. König\*, S. Lutz,  
G. Wenz, H. tom Dieck\*

Angew. Chem. 100 (1988) **1614** ... 1615

Gaschromatographische Trennung enantiomerer Olefine

Im Kristall liegt das antiaromatische 2,3-Di-*tert*-butyl-4-mesityl-azet **1** nur als Valenzisomer **1A** vor. Der Vierring hat verzerrte Rechteckstruktur, und aromatischer und antiaromatischer Ring weisen einen Interplanarwinkel von 70° auf. In Lösung beteiligt sich das Valenzisomer **1B** bestensfalls mit 5% an einem Gleichgewicht ( $^{13}\text{C}$ -NMR). Im Azet-Cobaltkomplex **2** sind dagegen aufgrund der Elektronendelokalisierung die Bindungslängen im Vierring fast gleich.

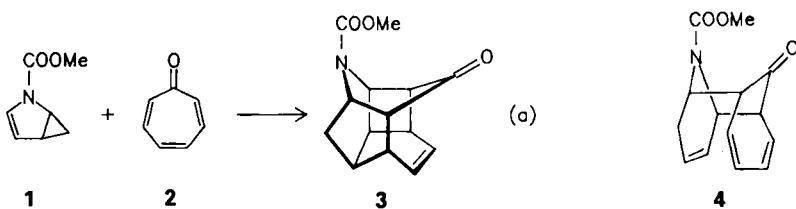


M. Ledermann, M. Regitz\*,  
K. Angermund, P. Binger,  
C. Krüger, R. Mynott,  
R. Gleiter, I. Hyla-Kryspin

Angew. Chem. 100 (1988) **1616** ... 1618

Erste strukturanalytische sowie photoelektronenspektroskopische Untersuchung eines Azetes und eines Azet-Cobaltkomplexes

Eines der wenigen Beispiele für [4+6]-Cycloadditionen von Homodienen und Trienen ist die Reaktion (a). Das isolierte Produkt **3** entsteht vermutlich durch intramolekulare Diels-Alder-Reaktion des [4+6]-Addukts **4**. Die Bildung von **4** aus **1** und **2** wurde mit dem Computerprogramm IGOR vorhergesagt.

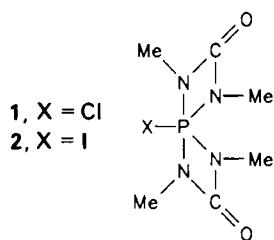


D. Forstmeyer, J. Bauer,  
E. Fontain, R. Herges,  
R. Herrmann, I. Ugi\*

Angew. Chem. 100 (1988) **1618** ... 1619

Die Umsetzung von Tropon mit einem Homopyrrol als Ergebnis einer computerunterstützten Suche nach präzedenzlosen chemischen Reaktionen

**Ein trigonal-bipyramidal koordiniertes P-Atom** ist das charakteristische Strukturelement der Titelverbindung **2**, die durch Cl/I-Austausch aus dem gut zugänglichen **1** synthetisiert werden kann. Die bei  $-30^{\circ}\text{C}$  blaßgelben Kristalle von **2** sind bei Raumtemperatur leicht braun, und sie zersetzen sich oberhalb  $50^{\circ}\text{C}$ . Die einzigartige P-I-Bindung ist  $245.8(3)$  pm lang.



**Ohne Spaltung werden sowohl H<sub>2</sub> als auch O<sub>2</sub>** an den koordinativ ungesättigten Komplex **1** koordiniert. Während **1 · H<sub>2</sub>** nur in H<sub>2</sub>-Atmosphäre stabil ist, spaltet **1 · O<sub>2</sub>** nicht einmal im Hochvakuum O<sub>2</sub> ab. **1 · H<sub>2</sub>** katalysiert bei  $60^{\circ}\text{C}$  in Lösungsmitteln wie Benzol, 1,2-Dichlorethan und 2-Propanol die Reduktion von Alkenen und  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Ketonen mit H<sub>2</sub>. Aus Benzylidenaceton beispielsweise werden in 2-Propanol Benzylaceton und 4-Phenylbutan-2-ol im Verhältnis 54:1 erhalten.

[OsHCl(CO)(P*i*Pr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] **1**

J. Breker, P. G. Jones,  
D. Stalke, R. Schmutzler\*

*Angew. Chem.* 100 (1988) **1620** ... 1621

4-Iod-1,3,5,7-tetramethyl-1,3,5,7-tetra-aza-4λ<sup>5</sup>-phosphaspiro[3.3]heptan-2,6-dion; Synthese und Struktur des ersten Iodphosphorans

M. A. Esteruelas, E. Sola, L. A. Oro\*,  
U. Meyer, H. Werner\*

*Angew. Chem.* 100 (1988) **1621** ... 1622

Koordination von H<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> an [OsHCl(CO)(P*i*Pr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]: Ein katalytisch wirksamer M(η<sup>2</sup>-H<sub>2</sub>)-Komplex

\* Korrespondenzautor

## Neue Bücher

**Zwei neue Anorganik-Lehrbücher**

**Anorganische Chemie. Prinzipien von Struktur und Reaktivität**

J. E. Huheey

**Chemie der Elemente**

N. N. Greenwood, A. Earnshaw

**Zur Konformation des Cyclohexans**

H. Sachse, E. Mohr

**Electron Transfer Reactions in Organic Chemistry**

L. Eberson

**Biotechnology. A Comprehensive Treatise in 8 Volumes.**

Vol. 7a: Enzyme Technology

H.-J. Rehm, G. Reed, J. F. Kennedy

**Variety in Coordination Modes of Ligands in Metal Complexes**

S. Kawaguchi

J. Wachter

*Angew. Chem.* 100 (1988) **1623**

O. Ermer

*Angew. Chem.* 100 (1988) **1625**

R. Sustmann

*Angew. Chem.* 100 (1988) **1626**

B. P. Sharma

*Angew. Chem.* 100 (1988) **1626**

W. A. Schenk

*Angew. Chem.* 100 (1988) **1627**

## Advanced Materials

**Materials Federations – The State of Play**

R. W. Cahn

*Angew. Chem.* 100 (1988) **1629**

**New Donors for Molecular Organic (Super)Conductors and Ferromagnets**

Z. Yoshida, T. Sugimoto

*Angew. Chem.* 100 (1988) **1633**

**Research News**

**Beryllium Crystals for Neutron Monochromators**

S. Stiltz

*Angew. Chem.* 100 (1988) **1638**

**Liquid Crystals in Variable Friction Devices**

R. Eidenschink

*Angew. Chem.* 100 (1988) **1639**

**Conference Reports**

**Liquid Crystals Centenary**

H. Stegemeyer

*Angew. Chem.* 100 (1988) **1640**

**Synthetic Metals – Coming of Age But Still Controversial**

J. Rühe, T. A. Ezquerro

*Angew. Chem.* 100 (1988) **1643**

**Surface and Colloid Science**

N. Ogata

*Angew. Chem.* 100 (1988) **1644**

**Conference Calendar**

*Angew. Chem.* 100 (1988) **1646**