

# ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben  
von der Gesellschaft  
Deutscher Chemiker

100 (1988) 12

Das Titelbild zeigt ein zweidimensionales  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von festem Polyoxymethylen. In diesem Kunststoff sind die Polymerketten in den kristallinen Bereichen helical angeordnet. Mit Hilfe solcher NMR-Spektren lassen sich die Mechanismen extrem langsamer molekularer Bewegungen, die auf die mechanischen Eigenschaften der Polymere entscheidenden Einfluß haben, aufklären. Im vorliegenden Fall spiegelt das 2D-NMR-Spektrum die Drehung der Polymerketten um ihre Helixachse wider. Es besteht aus einem Diagonaleil, der einem konventionellen Spektrum entlang einer Frequenzachse ähnelt und von Kettenmolekülen kommt, die bei der Meßtemperatur von  $90^\circ\text{C}$  sich auch nach einer Beobachtungszeit von zwei Sekunden noch nicht gedreht haben. Darüber hinaus ist eine weit in die zweidimensionale Frequenzebene reichende Austauschfigur zu erkennen, die einer Ellipse ähnelt. Sie wird von solchen Kettenmolekülen erzeugt, die sich während derselben Zeit genau einmal gedreht haben. Dies ist ein Beispiel dafür, daß mit neu entwickelten 2D-NMR-spektroskopischen Methoden völlig neuartige Information über molekulare Struktur, Ordnung und Dynamik in festen Polymeren zugänglich wird. Wie man solche Spektren erhält und interpretiert, beschreiben B. Blümich und H. W. Spiess in einem Aufsatz auf S. 1716 ff.



## Aufsätze

Wissenschaft lebt von Argumenten. Das ist eine von acht Thesen, in denen der Autor seine persönliche Sicht der Chemie zusammenfaßt und die der nebenstehende Cartoon illustriert. In seinem Essay, der auf einem Vortrag bei der Festveranstaltung „100 Jahre Angewandte Chemie“ im März 1988 in Mainz basiert, plädiert *Roald Hoffmann* für eine Wiederbelebung des persönlichen, emotionalen Stils bei der Beschreibung der Anstrengungen, die Welt der Moleküle zu entdecken und kreativ zu erweitern.

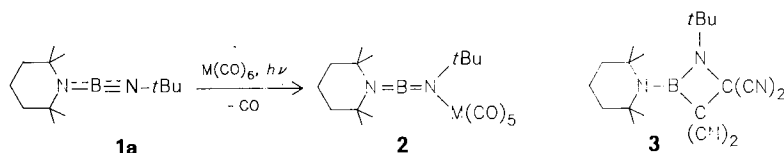


R. Hoffmann\*

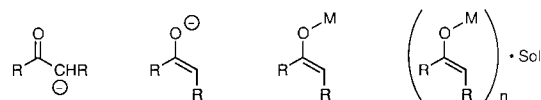
*Angew. Chem.* 100 (1988) 1653...1663

Die chemische Veröffentlichung – Entwicklung oder Erstarrung im Ritualen?

**Zweifach koordinierte Bor-Verbindungen** zählen nicht länger zu „Exoten“ der Bor-Chemie. Eine Sonderstellung nehmen dabei die Titelverbindungen **1** ein. Die Aminogruppe erhöht einerseits die Reaktivität der Iminoborane, andererseits trägt sie aber auch zur kinetischen Stabilisierung bei. So addiert das typische Amino-imino-boran **1a** Carbonylmittelverbindungen zu Komplexen **2**. Über Cycloadditionen erschließen die Amino-imino-borane **1** eine neue Heterocyclenchemie des Bors; ein Beispiel ist die Bildung von **3** aus **1a** und Tetracyanethylen.

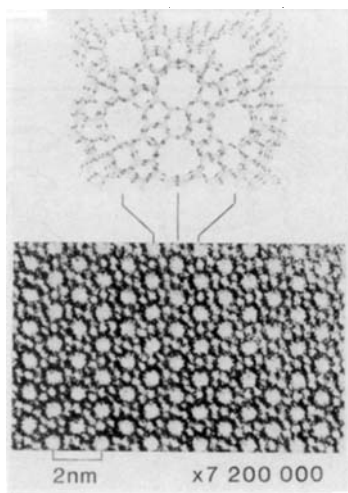


„Übermoleküle“ – komplexe, durch nicht-kovalente Bindungen zusammengehaltene Aggregate – können das Ergebnis von scheinbar einfachen Standardreaktionen der organisch-chemischen Synthese beeinflussen. Dies lässt sich am Beispiel der Li-Enolate zeigen. Kristallographische Untersuchungen ergaben eine Fülle detaillierter Informationen: Auffälligstes Strukturmerkmal sind die Aggregation zu Dimeren etc. und die Komplexierung der Metallzentren mit Solvensmolekülen und Chelatbildnern. In unpolaren Lösungsmitteln liegen die gleichen Spezies vor. Wenn diese Befunde berücksichtigt werden, ist die Reaktivität der Li-Enolate besser zu verstehen. – Unten ist der Weg vom deprotonierten Keton über Enolat und Metall-Enolat zum solvatisierten Übermolekül skizziert.



**Orientierungsverteilungen von Molekülsegmenten in verstreckten Polymeren zu bestimmen** oder Mechanismen komplexer Molekülbewegungen gegeneinander abzugrenzen, das sind beispielsweise Anwendungsfelder der 2D-Festkörper-NMR-Spektroskopie. Die Stärke der orientierungsabhängigen Spinwechselwirkungen im Festkörper und die daraus resultierende Breite der Spektren erfordern sehr leistungsfähige Geräte und aufwendige Methoden. Beispiele für das, was dennoch in der 2D-Festkörper-NMR-Spektroskopie inzwischen möglich ist und mit welchen Verfahren es erreicht wurde, zeigt diese Übersicht.

**Was haben Zeolithe,  $\text{Ba}_2\text{Bi}_{2-x}\text{La}_x\text{O}_{6-y}$  und Enzyme gemeinsam?** Alle drei sind uniforme heterogene Katalysatoren. Darunter versteht man einphasige Festkörper, bei denen die Aktivitätszentren gleichmäßig über das gesamte Materialinnere verteilt sind. Für Enzyme trifft die Beschreibung natürlich nur zu, wenn sie kristallin vorliegen, ihre Funktion erfüllen sie auch als Einzelmoleküle in homogener Lösung; dennoch lässt sich von einem Vergleich heterogener Katalysatoren mit Enzymen viel lernen, wie dieser Beitrag demonstriert. Das Bild rechts zeigt oben die Struktur des wichtigen Zeolith-Katalysators ZSM-5 mit 5.5 Å-Kanälen und darunter eine elektronenmikroskopische Aufnahme.



H. Nöth\*

*Angew. Chem.* 100 (1988) **1664**...1684

Die Chemie von Amino-imino-boranen

D. Seebach\*

*Angew. Chem.* 100 (1988) **1685**...1715

Struktur und Reaktivität von Lithium-enolaten; vom Pinakolon zur selektiven C-Alkylierung von Peptiden – Schwierigkeiten und Möglichkeiten durch komplexe Strukturen

B. Blümich, H. W. Spiess\*

*Angew. Chem.* 100 (1988) **1716**...1734

Zweidimensionale Festkörper-NMR-Spektroskopie: Neue Möglichkeiten zur Untersuchung von Struktur und Dynamik fester Polymere

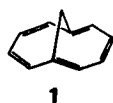
J. M. Thomas\*

*Angew. Chem.* 100 (1988) **1735**...1753

Uniforme heterogene Katalysatoren – die Rolle der Festkörperchemie bei der Katalysatorentwicklung

## Zuschriften

**Ca. 12 ppm Tieffeldverschiebung** des NMR-Signals der Methanopronen und 4–6 ppm Hochfeldverschiebung der Signale der Perimeterprotonen bewirkt die Reduktion von **1** zum Dianion  $1^{2-}$  mit Lithiumsand in THF bei  $-80^\circ\text{C}$ . Dies belegt, daß  $1^{2-}$  ein stark paratropes  $12\pi$ -Elektronensystem ist. Die elektronische Struktur von  $1^{2-}$ , das mit  $\text{O}_2$  wieder **1** ergibt, ähnelt sehr der des Naphthalin-Dianions.

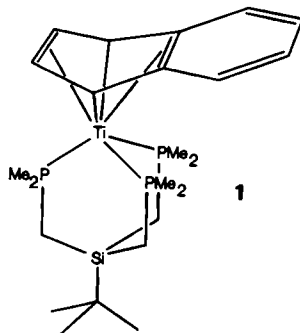


D. Schmalz, H. Günther\*

*Angew. Chem.* 100 (1988) **1754**...1755

1,6-Methano[10]annulen-Dianion, ein paratropes  $12\pi$ -Elektronen-Dianion mit  $\text{C}_{10}$ -Perimeter

**Eine ungewöhnlich starke Metall→Aren-Rückbindung** kennzeichnet die Bindungsverhältnisse im Titelkomplex **1**, der durch Reduktion von  $[\text{TiCl}_3(\text{trimp})_2(\text{thf})]$ ,  $\text{trimp} = t\text{BuSi}(\text{CH}_2\text{PMe}_2)_3$ , mit Naphthalinnatrium in THF in Form tief purpurroter, luftempfindlicher Kristalle erhalten wird. Die Gesamtgeometrie dieses 16e-Komplexes ist die eines dreibeinigen „Klavierstuhls“, und der  $\pi$ -gebundene Naphthalinring hat partiellen Diendiyl-Charakter.



T. G. Gardner, G. S. Girolami\*

*Angew. Chem.* 100 (1988) **1755**...1757

Aretitan(0)-Komplexe:  
Synthese und Struktur von  
 $[(\eta^6-\text{C}_{10}\text{H}_8)\text{Ti}(t\text{BuSi}(\text{CH}_2\text{PMe}_2)_3)]$

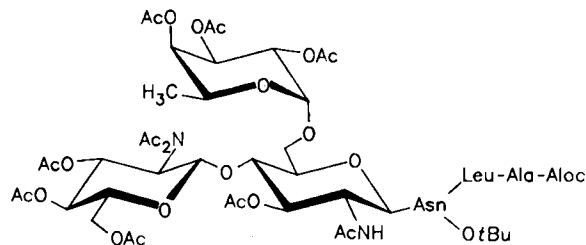
**Bis unter die Nachweisgrenze und spezifisch konnten  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen aus Brauchwasser** mit Ionenaustauscherharzen entfernt werden, bei deren Synthese Kupfer(II)-methacrylate als Copolymerisate verwendet wurden. Dies zeigt, daß die während der Polymerisation vorhandenen Metallkomplexe die Hohlraumstruktur der Harze so prägen, daß nach der Elution dieser Metall-Ionen bevorzugt Ionen desselben Elements in die Hohlräume aufgenommen werden.

W. Kuchen\*, J. Schram

*Angew. Chem.* 100 (1988) **1757**...1763

Metallionenselektive Austauscherharze durch Matrixprägung mit Metallmethacrylaten

**Acetylschutzgruppen im Fucoseteil stabilisieren die Intersaccharid-Bindungen** von **1** so, daß sie bei der Abspaltung der C-terminalen *tert*-Butylschutzgruppe mit Trifluoressigsäure nicht gespalten werden. Benzylschutzgruppen bewirken das nicht. Dieser für die Entwicklung und Durchführung von Synthesen komplexer Glycopeptide wichtige Effekt ermöglichte ausgehend von **1** den Aufbau eines Trisaccharid-Hexapeptids, das einer Partialstruktur der Verknüpfungsregion des Hüllproteins eines Leukämie-Virus entspricht.

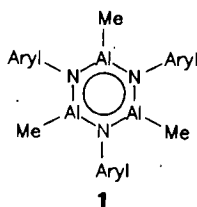


H. Kunz\*, C. Unverzagt

*Angew. Chem.* 100 (1988) **1763**...1765

Schutzgruppenabhängige Stabilität von Intersaccharid-Bindungen – Synthese eines Fucosyl-Chitobiose-Glycopeptids

**Ein weitgehend planarer  $\text{Al}_3\text{N}_3\text{C}_6$ -Kern** kennzeichnet die Struktur von **1**, dem ersten trimeren Iminoalan. Der Bindungslängenausgleich im  $\text{Al}_3\text{N}_3$ -Ring spricht für eine Delokalisierung der  $\pi$ -Elektronen und damit für eine Analogie zu Borazolen. **1** entsteht in einer zweistufigen Reaktion aus  $\text{AlMe}_3$  und 2,6-Diisopropylanilin unter Methanabspaltung. Aryl = 2,6-*i* $\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$ .

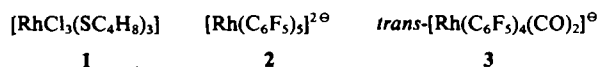


K. M. Waggoner, H. Hope,  
P. P. Power\*

*Angew. Chem.* 100 (1988) **1765**...1766

Synthese und Struktur von  
 $[\text{MeAlN}(2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)]_3$ : Ein Aluminium-Stickstoff-Analogon von Borazol

In Substanz wie in Lösung sehr stabil sind die  $\text{Rh}^{\text{III}}$ -Komplexe 2 und 3. Der quadratisch-pyramidale Komplex 2 entsteht aus 1 mit  $\text{LiC}_6\text{F}_5$  und läßt sich mit CO zu oktaedrischem 3 carbonylieren. 3 ist auch durch Umsetzung des  $\text{Rh}^{\text{I}}$ -Komplexes  $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$  mit  $\text{LiC}_6\text{F}_5 + \text{BrC}_6\text{F}_5$  zugänglich. 2 und 3 sollten geeignete Edukte zur Synthese homo- und heteronuclearer Metallcluster sein.

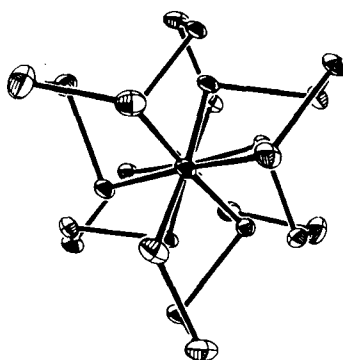


M. P. Garcia\*, L. A. Oro, F. J. Lahoz

*Angew. Chem.* 100 (1988) **1766**...1768

Neue anionische Arylkomplexe von  $\text{Rh}^{\text{III}}$ :  
 $[\text{Rh}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^{2-}$  und  $[\text{Rh}(\text{C}_6\text{F}_5)_4(\text{CO})_2]^-$

Wasserfreies  $\text{CrCl}_3$  reagiert mit DMF-Lösungen von Polyseleniden und -telluriden zu den Cluster-Anionen  $[\text{Cr}_3\text{E}_{24}]^{3-}$ , E = Se, Te. Die Anionen bestehen aus einer linearen  $\text{Cr}_3$ -Einheit, die durch sechs  $\text{E}_4^{2-}$ -Ketten verknüpft sind. Die beiden Cluster-Anionen sind die bisher größten binären Übergangsmetallchalkogenide und die ersten löslichen Selenido- und Telluridochromate. Rechts ist der Blick entlang der  $\text{Cr}_3$ -Achse gezeigt.

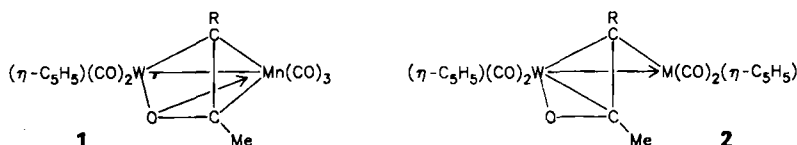


W. A. Flomer, S. C. O'Neal,  
W. T. Pennington, D. Jeter,  
A. W. Cordes, J. W. Kolis\*

*Angew. Chem.* 100 (1988) **1768**...1769

Synthese und Struktur der löslichen  
Selenido- und Telluridochromate  
 $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]_3[\text{Cr}_3\text{Se}_{24}]$  bzw.  
 $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]_3[\text{Cr}_3\text{Te}_{24}]$

Modellcharakter für Zwischenstufen der Fischer-Tropsch-Synthese haben die neuen Komplexe 1 und 2, die aus  $[\text{Mn}(\text{Me})(\text{CO})_5]$  bzw.  $[\text{M}(\text{Me})(\text{CO})_3(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)]$ , M = Mo, W, und Alkylidynwolfram-Komplexen hergestellt werden können. 1 hat eine ungewöhnlich kurze W-Mn-Bindung (2.696(1) Å), wahrscheinlich infolge der Verbrückung durch den  $\text{RC-C(O)Me}$ -Liganden.

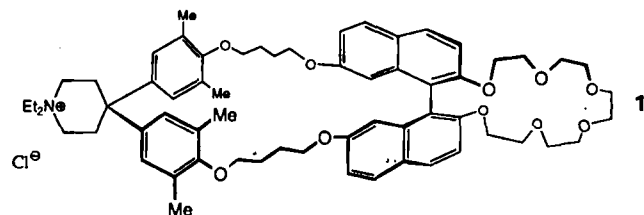


I. J. Hart, J. C. Jeffery,  
R. M. Lowry, F. G. A. Stone\*

*Angew. Chem.* 100 (1988) **1769**...1775

Acyl-Alkylidin-Verknüpfung bei der  
Synthese zweikerniger Komplexe

Die gleichzeitige Bindung von  $\text{K}^+$ -Ionen und neutralen Naphthalin-Derivaten gelingt mit der neuartigen Wirtverbindung 1.  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch konnte wie erwartet eine stark unterschiedliche Lösungsmittelabhängigkeit der beiden Bindungsprozesse nachgewiesen werden. In 1 wird sowohl die kleine als auch die große „Furche“ der zentralen 2,2',7,7'-Tetrahydroxy-1,1'-binaphthyl-Einheit genutzt.

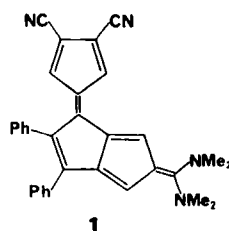


F. Diederich\*, M. R. Hester,  
M. A. Uryki

*Angew. Chem.* 100 (1988) **1775**...1777

Auf 2,2',7,7'-Tetrahydroxy-1,1'-binaphthyl basierende, neuartige, chirale, mono- und ditope cyclophanartige Wirtverbindungen mit einer unpolaren Bindungsstelle

**Kein Do<sup>0</sup>/A<sup>0</sup>-Pentalen, sondern ein Do/A-„Pentalenchinon“** ist die Titelverbindung **1**, wie Röntgenstrukturanalyse und <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ergaben. Offenbar ist die Bildung dieser Struktur eine Möglichkeit, der antiaromatischen Destabilisierung durch die acht π-Elektronen des Pentalens zu entgegen. **1** bildet beständige, blauviolette Kristalle vom Fp=220°C.

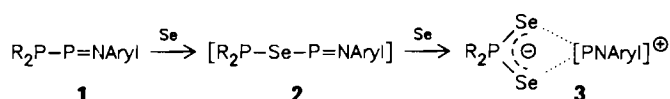


T. Sugimoto, A. Sakai,  
T. Takahashi, H. Ando,  
T. Okuda, Z. Yoshida\*,  
Y. Kai, N. Kanehisa, N. Kasai\*

*Angew. Chem.* 100 (1988) **1777** ... 1779

Ein donor-acceptor-substituiertes chinoides Pentalen

Ein Iminophosphonium („Monophosphadiazonium“-) Ion liegt im Addukt **3** vor, das bei der Umsetzung des Iminophosphans **1** mit Selen im Verhältnis 1:2 entsteht. Der P-N-Abstand ist mit ca. 150 pm in **3** deutlich kürzer als in Iminophosphanen. Dies und der Valenzwinkel am N-Atom (ca. 170°) sprechen für einen hohen Dreifachbindungsanteil im PN-Aryl-Teil von **3**. Man kann die Struktur dieses Addukts auch als „eingefrorenen Übergangszustand“ einer intramolekularen Selen austauschreaktion sehen.

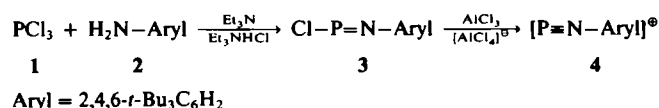


E. Niecke\*, M. Nieger,  
F. Reichert, W. W. Schoeller

*Angew. Chem.* 100 (1988) **1779** ... 1780

Synthese, Struktur und Bindungsverhältnisse im Donor-Acceptor-Komplex [tBu<sub>2</sub>PSe<sub>2</sub>]·[PNArly] – auf dem Weg zur P≡N-Bindung

In einer verblüffend einfachen Reaktionssequenz läßt sich aus Phosphorichlorid **1** und dem Arylamin **2** über das Iminophosphan **3** das Kation **4** erhalten. Spektroskopische Befunde – δ(<sup>31</sup>P)=79.3 – und Strukturdaten – PNC-Winkel=177°, PN-Abstand=147.5 pm – sprechen für das Vorliegen einer Dreifachbindung, womit **4** isoelektronisch zu :Si≡N-Aryl ist.

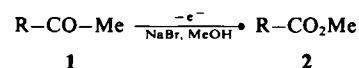


E. Niecke\*, M. Nieger, F. Reichert

*Angew. Chem.* 100 (1988) **1781** ... 1784

Arylimino(halogen)phosphane *cis*-XP=NC<sub>6</sub>H<sub>2</sub>tBu<sub>3</sub> (X = Cl, Br, I) und das Iminophosphoniumtetrachloroaluminate [P≡NC<sub>6</sub>H<sub>2</sub>tBu<sub>3</sub>][AlCl<sub>4</sub>] – die erste stabile Verbindung mit einer PN-Dreifachbindung

**Weder freies Halogen noch Halogenit** müssen für die Haloform-Reaktion eingesetzt werden, wenn sie elektrokatalytisch durchgeführt wird. Es genügt, **1** (R = Ph, 1-Naphthyl, Me(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>, *i*Pr, PhCH=CH) in MeOH in Gegenwart von NaBr bei 30°C und einer konstanten Stromdichte von 220 mA cm<sup>-2</sup> zu oxidieren, um die Methylester **2** in 61–88% Ausbeute zu erhalten. Ketone wie Ph-CO-Et liefern unter denselben Bedingungen α-Hydroxyacetale, bei **1**, R = PhCH<sub>2</sub>, dagegen entsteht überwiegend das Favorskii-Umlagerungsprodukt Methyl-3-phenylpropionat.

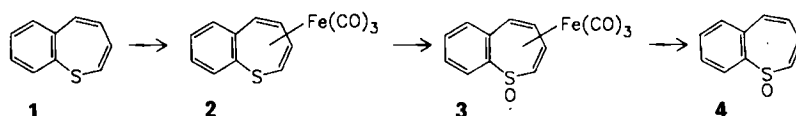


G. I. Nikishin\*, M. N. Elinson,  
I. V. Makhova

*Angew. Chem.* 100 (1988) **1784** ... 1785

Elektrokatalytische Haloform-Reaktion: Umwandlung von Methylketonen in Methylester

Das thermisch instabile Benzothiepin-1-oxid **4** konnte aus Benzothiepin **1** über Zwischenstufen, die durch Komplexierung stabilisiert worden waren, synthetisiert werden. Die η<sup>4</sup>-Koordination von Fe(CO)<sub>3</sub> in **2** ist NMR-spektroskopisch belegt. Die photolytische Dekomplexierung von **3** lieferte ausschließlich **4**, das sich bei etwa 13°C innerhalb 1 h vollständig in Naphthalin umwandelt.

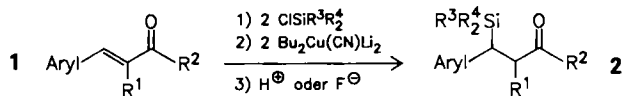


K. Nishino\*, S. Ishigami, Y. Tamura,  
K. Imagawa, Y. Ikutani, I. Murata\*

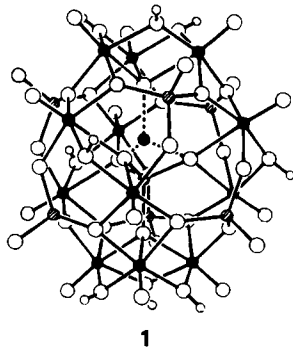
*Angew. Chem.* 100 (1988) **1785** ... 1786

Der erste Übergangsmetallkomplex eines Thiepins; Synthese des thermisch instabilen 1-Benzothiepin-1-oxids aus 1-Benzothiepin(tricarbonyl)eisen

Eine wesentliche Vereinfachung der Michael-Addition von Silylgruppen an Enone vom Typ 1 gelang mit der angegebenen Mischung von Reagentien. Die Produkte vom Typ 2 entstanden in guten Ausbeuten. Als 1 wurden bisher 5-Benzyliden-2-*tert*-butyl-6-methyl-1,3-dioxan-4-on oder offenkettige Enone mit  $R^1 = H$ ,  $R^2 = \text{Alkyl}$  oder Aryl eingesetzt.



Eindeutig unterscheidbar sind die  $\text{V}^{\text{IV}}$ - und  $\text{V}^{\text{V}}$ -Zentren der „äußeren Schale“ des Titananions 1, dessen Zentrum ein  $\text{VO}_4$ -Tetraeder und ein  $\mu_3$ -O-Atom bilden. Die neun  $\mu_2$ -O-Brücken zwischen  $\text{V}^{\text{IV}}$ -Zentren (schwarz) sind protoniert, die sechs zwischen  $\text{V}^{\text{IV}}$ - und  $\text{V}^{\text{V}}$ -Zentren (schraffiert) dagegen nicht. Die Bildung von 1 belegt das ungewöhnliche Verhalten von Vanadium bei der Polykondensation. Das doppelt schraffierte Atom gibt die zweite Fehlordinationsposition des zentralen V-Atoms an.



W. Amberg, D. Seebach\*

*Angew. Chem.* 100 (1988) 1786 ... 1787

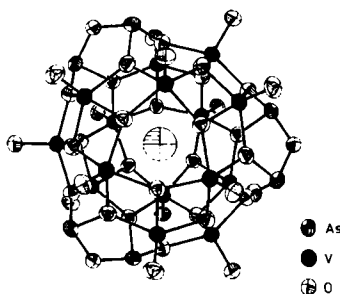
Direkte Michael-Additionen von Silylgruppen an  $\alpha,\beta$ -ungesättigte  $\beta$ -Arylketone und ein  $\alpha$ -Benzylidenlacton mit Mischungen aus Kupfer(I)-cyanid, Butyllithium und Chlorsilanen

A. Müller\*, M. Penk, E. Krickemeyer, H. Bögge, H.-J. Walberg

*Angew. Chem.* 100 (1988) 1787 ... 1789

$[\text{V}_{19}\text{O}_{41}(\text{OH})_9]^{8-}$ , ein ellipsoidförmiges Cluster-Anion aus der ungewöhnlichen Familie der  $\text{V}^{\text{IV}}/\text{V}^{\text{V}}$ -Sauerstoff-Cluster

Im Titan-Anion bilden die Vanadiumatome eine – durch  $\text{As}_2\text{O}_5$ -Gruppen „ausgebeulte“ – Kugelschale um ein eingeschlossenes  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekül, wie die Röntgenstrukturanalyse des Salzes  $\text{K}_4[\text{As}_6\text{V}_{15}\text{O}_{42}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$  ergab. Die Verbindung hat eine hohe Bildungstendenz und kristallisiert in Form sehr großer, brauner Rhomboeder.



A. Müller\*, J. Döring

*Angew. Chem.* 100 (1988) 1789

Ein neuartiger einundzwanzigkerniger Heterocluster mit  $D_3$ -Symmetrie:  $[\text{As}_6^{\text{III}}\text{V}_{15}^{\text{IV}}\text{O}_{42}(\text{H}_2\text{O})]^{6-}$

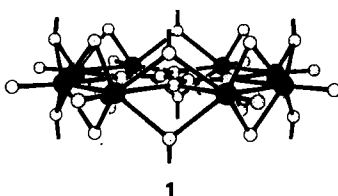
Die Basis einer Schnellmethode für die Erkennung geschädigter Nadelbäume könnten ESR-spektroskopische Befunde an Fichtennadeln sein. Die Korrelation von Waldschäden und Manganmangel bei Nadelbäumen ist bekannt. Es wurden nun drei Typen von Spektren (A, B, C) unterschieden. Typ A und B sind einander sehr ähnlich. Sie enthalten nur schwache Signale; in den untersuchten Nadeln wurden Mn-Gehalte von 20–90 bzw. 6–30 ppm bestimmt. Typ C ist das Sechslinienspektrum von  $\text{Mn}^{\text{II}}$  (> 50 ppm Mn). Nur die Nadeln gesunder Bäume geben ESR-Spektren vom Typ C. Manganmangel, wie er durch das Fehlen des Spektrentyps C nachgewiesen wird, ist somit ein guter Indikator für die Erkennung geschädigter Nadelbäume.

P. Laggner\*, R. Mandl, A. Schuster, M. Zechner, D. Grill

*Angew. Chem.* 100 (1988) 1790 ... 1792

Rasche Bestimmung des Mangangehalts in Koniferennadeln durch ESR-Spektroskopie

Ein außergewöhnlicher Komplex mit planarem  $\text{Mo}_8$ -Achtring, die Titelverbindung 1, entsteht durch Einschiebung von CO-Gruppen der Rhodizonsäure ( $\text{cyclo-C}_6(\text{O})_4(\text{OH})_2$ ) in  $\text{Mo}-\text{O}$ -Bindungen. Anschließend wird die Säure zu Oxalat abgebaut (C-Atome weiß), das im Hohlraum verbleibt (die acht terminalen  $\text{CH}_3$ -Gruppen sind nicht dargestellt).

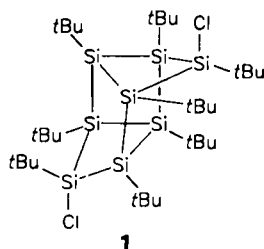


Q. Chen, S. Liu, J. Zubieta\*

*Angew. Chem.* 100 (1988) 1792 ... 1793

Bildung eines oxalat-gefüllten Hohlraums im reduzierten achtkernigen Polyoxyomolybdat  $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_2[\text{Mo}_8\text{O}_{16}(\text{OCH}_3)_8(\text{C}_2\text{O}_4)]$  aus  $\alpha\text{-}[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_4[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]$  und Rhodizonsäure

**Hochgespannte polycyclische Silane wie das Tetracyclooctasilan-Derivat 1** wurden in einzigartiger und teilweise unerwarteter Weise durch die Titelreaktion erhalten. Neben 1 entstehen Mono- und Tricyclen, aber keine Verbindungen mit Cuban- oder Prismagerüst. Allem Anschein nach existiert das Kohlenstoff-Analogon von 1 noch nicht.



Y. Kabe\*, M. Kuroda, Y. Honda,  
O. Yamashita, T. Kawase,  
S. Masamune\*

*Angew. Chem.* 100 (1988) **1793**...1795

Reduktive Oligomerisierung von 1,2-Di-*tert*-butyl-1,1,2,2-tetrachlordisilan: Das Tetracyclo[3.3.0.0<sup>2,7</sup>.0<sup>3,6</sup>]octasilan- und das Tricyclo[2.2.0.0<sup>2,5</sup>]hexasilan-System

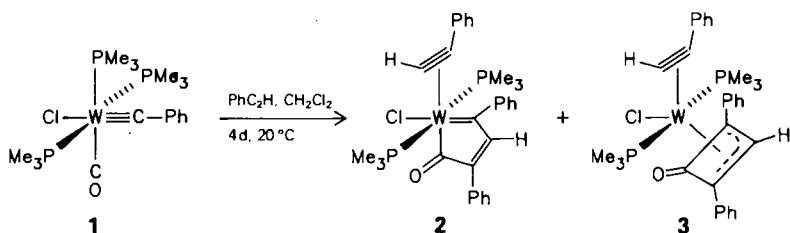
**Auffallend große Kopplungskonstanten  $^1J(^{29}\text{Si}, ^{29}\text{Si})$**  können bei Polycyclosilanen mit hoher Ringspannung auftreten, z. B. bei den Titelverbindungen des obenstehenden Beitrags.  $^2J$  kann sogar größer als  $^1J$  werden! Bei Abnahme der Ringgröße von Monocyclosilanen (von sechs auf drei) wird  $^1J$  kleiner und  $^2J$  größer, wie dies auch bei  $^{13}\text{C}$ - $^{13}\text{C}$ -Kopplungskonstanten analoger Carbocyclen der Fall ist; bei Polycyclosilanen können jedoch  $^1J$  und  $^3J$  oder  $^4J$  die gleiche Größenordnung haben.

M. Kuroda, Y. Kabe\*,  
M. Hashimoto, S. Masamune\*

*Angew. Chem.* 100 (1988) **1795**...1798

$^{29}\text{Si}$ - $^{29}\text{Si}$ -Fernkopplungen in gespannten cyclischen Polysilanen

**Die Umwandlung von Alkylidin- in Alkyliden-Komplexe**, die im Zusammenhang mit der Katalyse der Acetylenpolymerisation von Interesse ist, zeigt die Reaktion von 1 mit  $\text{PhC}\equiv\text{CH}$ . Die lokalisierten Doppelbindungen in 2 sprechen dafür, diesen Komplex als Alkylidenkomplex zu betrachten. Der ebenfalls erhaltene, zu 2 isomere Komplex 3 entsteht nicht durch reduktive Eliminierung des Wolframzentrums aus dem Fünfring von 2, sondern auf einem unabhängigen Weg.

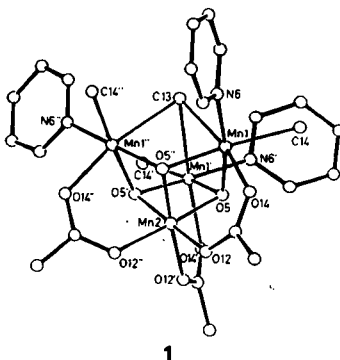


A. Mayr\*, K. S. Lee, B. Kahr

*Angew. Chem.* 100 (1988) **1798**...1799

Verknüpfung von Alkylidin-, Carbonyl- und Alkinliganden an einem Wolframzentrum: Bildung eines Metallacyclopentadienons und eines  $\eta^3$ -Oxocyclobutenylkomplexes

**Ein Modell für das  $\text{Mn}_3^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}$ -Zentrum in der Nähe des Photosystems II ist die Titelverbindung 1.** Aus der Temperatur- und Feldstärkenabhängigkeit der Suszeptibilität von 1 folgt, daß dessen magnetische Eigenschaften sowohl von ferromagnetischen als auch von antiferromagnetischen Wechselwirkungen bestimmt werden und daß der Grundzustand einen Spin von 9/2 hat. Der erste angeregte Zustand sollte mehr als 200  $\text{cm}^{-1}$  energiereicher als der Grundzustand sein.

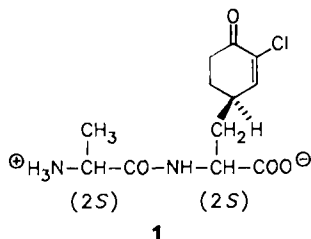


Q. Li, J. B. Vincent, E. Libby,  
H.-R. Chang, J. C. Huffman,  
P. D. W. Boyd, G. Christou\*,  
D. N. Hendrickson\*

*Angew. Chem.* 100 (1988) **1799**...1801

Struktur, Magnetochemie und biologische Bedeutung von  $[\text{Mn}_4\text{O}_3\text{Cl}_4(\text{OAc})_3(\text{py})_3]$ , einem Komplex mit  $S = 9/2$ -Grundzustand

Ein Chlorcyclohexenonsystem als Substituent in der Seitenkette zeichnet das antifungische Dipeptid **1** (Ala-CCAla) aus. Aufgrund dieses reaktiven Substituenten wird CCAla bei der sauren Hydrolyse von **1** zu (L)-Tyrosin abgebaut. Diese Eigenschaft dürfte auch die chemische Synthese von CCAla erschweren.



C. Rapp, G. Jung\*,  
W. Katzer, W. Loeffler

*Angew. Chem.* 100 (1988) **1801** ... 1802

Chlorotetain aus *Bacillus subtilis*, ein antifungisches Dipeptid mit einer ungewöhnlichen chlorhaltigen Aminosäure

75% CO-Umsatz nach vier Stunden bei 20°C und 1 atm CO erhält man für die Wassergasreaktion, wenn der Ru<sup>II</sup>-Komplex **1** als Homogenkatalysator eingesetzt wird. Als optimale Reaktionsbedingungen wurden 50°C und 15 atm CO ermittelt; die Turnover-Zahl beträgt dann 350 mol CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> pro mol Katalysator und Stunde. Damit ist **1** der bei weitem wirksamste Homogenkatalysator für die Wassergasreaktion, die heterogen katalysiert üblicherweise bei 400–460°C und 200 atm CO durchgeführt wird.

K[Ru(Hedta)(CO)] **1**

M. M. Taqui Khan\*, S. B. Halligudi,  
S. Shukla

*Angew. Chem.* 100 (1988) **1803** ... 1804

Oxidative Addition von Wasser an den Ru<sup>II</sup>-Katalysator K[Ru<sup>II</sup>(Hedta)(CO)]: Homogenkatalyse des Wassergasprozesses unter Normalbedingungen

\* Korrespondenzautor

## Neue Bücher

**The Chemistry and Biochemistry of N-Substituted Porphyrins**  
D. K. Lavalley

**Mechanisms of Photophysical Processes and Photochemical Reactions in Polymers**  
J. F. Rabek

**Architecture of Eukaryotic Genes**  
G. Kahl

**Photochemische und photokatalytische Reaktionen von Koordinationsverbindungen**  
H. Hennig, D. Rehorek

**Strukturaufklärung mit moderner NMR-Spektroskopie.**  
**Ein Übungsbuch**  
H. Duddeck, W. Dietrich

**Laboratory Guide to Proton NMR Spectroscopy**  
S. A. Richards

**The Art of Scientific Writing.**  
**From Student Reports to Professional Publications in Chemistry and Related Fields**  
H. F. Ebel, C. Bliefert, W. E. Russey

**Anorganische Chemie**  
S. Schönherr

**Organoselenium Chemistry I.**  
**Functional Group Transformations**  
A. Krief, L. Hevesi

B. Kräutler  
*Angew. Chem.* 100 (1988) **1805**

C. D. Eisenbach,  
K. Fischer  
*Angew. Chem.* 100 (1988) **1805**

W. Hillen  
*Angew. Chem.* 100 (1988) **1806**

A. Vogler  
*Angew. Chem.* 100 (1988) **1806**

R. Brückner  
*Angew. Chem.* 100 (1988) **1807**

J. P. Richmond  
*Angew. Chem.* 100 (1988) **1808**

H. tom Dieck  
*Angew. Chem.* 100 (1988) **1809**

H. Meier  
*Angew. Chem.* 100 (1988) **1810**

Neue Geräte und Chemikalien A-414

Bezugsquellen A-425

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