

ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

101 (1989) 2



Das Titelbild zeigt einen Kleeblattknoten, dessen Topologie nun erstmals bei einer „niedermolekularen“ Verbindung realisiert werden konnte. Ein 86gliedriger Makroheterocyclus mit vierzehn Sauerstoff- und acht Stickstoffatomen – Molekülmasse: 1690! – hat in Lösung diese Struktur, wie NMR-Studien belegen. Während der isomere knotenfreie Makrocyclus ein gut aufgelöstes, relativ einfach interpretierbares ^1H -NMR-Spektrum gibt, resultiert bei der Kleeblattknoten-Verbindung ein Spektrum mit schlecht aufgelösten breiten Signalen im Arenbereich. Verbindungen mit Knoten-Topologien sind von erheblichem theoretischem Interesse und beflügeln seit jeher die Phantasie der Chemiker. Mehr über Synthesen und Eigenschaften dieser neuen Kleeblattknoten-Verbindung berichten *C. O. Dietrich-Buchecker* und *J.-P. Sauvage* auf S. 192ff.

Aufsätze

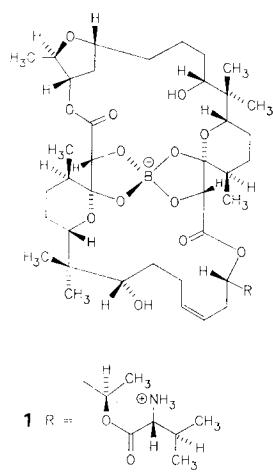
Daß die Organometallchemie bisher nicht in der Lage war, bedeutende Beiträge zum Verständnis der industriell so wichtigen klassischen heterogenen Katalyse zu liefern, das ist die provokative These dieses Beitrags. In ihm wird versucht, anhand der Befunde mechanistischer Studien zur C-H-Bindungsbildung und -aktivierung in Gegenwart von Wasserstoff exemplarisch Fortschritte in unserem Verständnis der Mechanismen heterogen katalysierter Reaktionen zu demonstrieren. Selbstverständlich wird auch auf ungelöste Probleme hingewiesen.

W. F. Maier*

Angew. Chem. 101 (1989) 135 ... 146

Reaktionsmechanismen in der heterogenen Katalyse; C-H-Bindungsaktivierung als Fallstudie

Die Feinheiten der chemischen Synthesen, die von lebenden Zellen beim Aufbau von komplexen organischen Naturstoffen wie Bormomycin 1 ausgeführt werden, lassen sich durch Markierung mit stabilen Isotopen in Verbindung mit hochentwickelten 2D-NMR-Analysenmethoden detailliert untersuchen. Die „kryptische“ Stereochemie biosynthetischer Reaktionen wird dabei durch stereospezifische Isotopenmarkierung entdeckt. Neue Möglichkeiten bieten molekularbiologische Techniken wie die Analyse blockierter Mutanten und das Klonieren von „Biosynthesegenen“, d. h. Genen von Enzymen, die an der Biosynthese beteiligt sind.



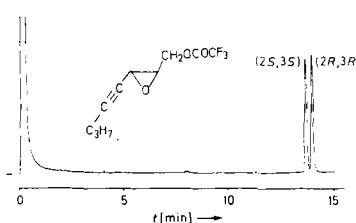
H. G. Floss*, J. M. Beale

Angew. Chem. 101 (1989) 147 ... 179

Untersuchungen zur Biosynthese von Antibiotica

Zuschriften

Enantiomerenüberschüsse >98% bei der Synthese chiraler Epoxyalkohole können nun exakt bestimmt werden. Durch Kapillargaschromatographie an peralkylierten Cyclodextrinen werden die Trifluoracetyl-derivate von Epoxyalkoholen wie (*E*)-2,3-Epoxy-4-octinol (Bild rechts) und 2,3-Epoxypropanol in wenigen Minuten in die Enantiomere getrennt.

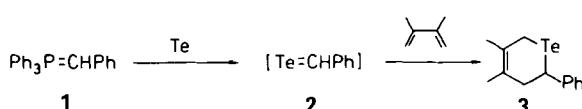


W. A. König*, S. Lutz, G. Wenz,
G. Görgen, C. Neumann, A. Gäbler,
W. Boland

Angew. Chem. 101 (1989) 180 ... 181

Gaschromatographische Bestimmung der Enantiomerenzusammensetzung von Epoxyalkoholen

Aus dem Ylid $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHPh}$ 1 und elementarem Tellur entsteht bei 105°C in Toluol in situ Tellurobenzaldehyd 2. Mit 2,3-Dimethylbutadien wird 2 unter Bildung von 3 abgefangen, mit 1 reagiert es zu Stilben. 2 ist der erste Telluroaldehyd, der in freier Form hergestellt werden konnte. Für das Syntheseprinzip schlagen die Autoren den Namen „Staudinger-Chalkogenierung“ vor.

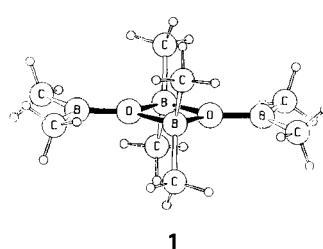


G. Erker*, R. Hock

Angew. Chem. 101 (1989) 181 ... 182

Tellurobenzaldehyd durch „Staudinger-Chalkogenierung“ des Ylids Benzyliden-triphenylphosphoran

Eine unerwartete Form der Isosterie zu Allen fand man im Diboroxan 1, das bei -160°C nicht als lineares Monomer, sondern als zentrosymmetrisches Dimer vorliegt. Seine Strukturparameter sind jedoch sehr gut mit den für dimeres Allen berechneten vergleichbar. Gründe für die Dimerisierungsnneigung von 1 könnten die hohe Lewis-Acidität von Bor und die hohe Lewis-Basizität von Sauerstoff in Diboroxanen sowie die kleinen Substituenten sein.

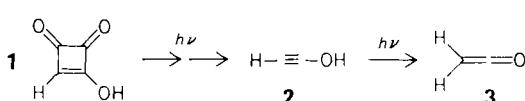


H. Borrmann, A. Simon,
H. Vahrenkamp*

Angew. Chem. 101 (1989) 182 ... 183

Zur $\text{B}=\text{O}=\text{B}/\text{C}=\text{C}$ -Isosterie: Die Struktur von $\text{Me}_2\text{B}-\text{O}-\text{BMe}_2$ im festen Zustand

Als „Weltraummolekül“ und als mögliche Komponente in Flammen sowie in der Atmosphäre von Planeten wurde Ethinol („Hydroxyacetylen“) 2 in Betracht gezogen. 2 wurde photochemisch aus 1 erzeugt und spektroskopisch und kinetisch untersucht. Die beobachtete Photoisomerisierung zum stabilen Tautomer Keten 3 spricht allerdings gegen erhebliche Vorkommen von 2 im interstellaren Raum.

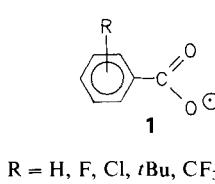


R. Hochstrasser, J. Wirz*

Angew. Chem. 101 (1989) 183 ... 185

Ethinol: Photochemische Erzeugung in einer Argonmatrix, IR-Spektrum und Photoisomerisierung zu Keten

Die Spaltung von Benzoylperoxid und Derivaten in Radikale 1 durch stationäre UV-Photolyse ermöglichte es erstmals, hochaufgelöste ESR-Spektren dieser Radikale in Lösung zu registrieren. Die ESR-Kopplungsparameter zeigen eine bevorzugte Wechselwirkung des überwiegend an den Sauerstoffatomen lokalisierten, ungepaarten Elektrons mit den Atomen oder Gruppen in *o*-Stellung an, d.h. im Grundzustand liegen σ -Radikale vor. Dies macht eine „through-space“-Wechselwirkung wahrscheinlich.

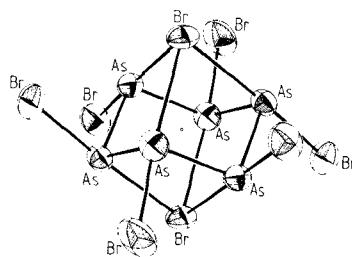


H.-G. Korth*, W. Müller,
J. Lusztyk, K. U. Ingold

Angew. Chem. 101 (1989) 186 ... 187

Hochaufgelöste ESR-Spektren von Aren-carboxyl-Radikalen in Lösung

Das erste perhalogenierte Cyclopolyarsan ist das Ion $[\text{As}_6\text{Br}_8]^{2-}$. Es entsteht bei der (unübersichtlichen) Reaktion des Salzes $\text{PPh}_4[\text{As}_2\text{SBr}_5]$ mit $[\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{thf})]$ unter Reduktion des Arsen. Formal ist $[\text{As}_6\text{Br}_8]^{2-}$ ein As_6Br_6 -Molekül mit Sessel-Konformation des As_6 -Rings, an den zwei Br^- -Ionen angelagert sind, und zwar oberhalb und unterhalb des Rings.

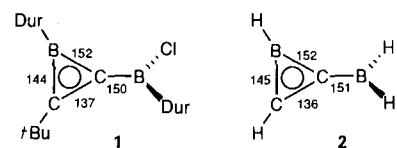


U. Müller*, H. Sinnig

Angew. Chem. 101 (1989) 187 ... 188

Octabromo-cyclohexaarsenat, $[\text{As}_6\text{Br}_8]^{2-}$

Die geometrischen Konsequenzen von C-Y-Hyperkonjugation in einem ungeladenen System Y-C-X (Verkürzung der CX-, Verlängerung der CY-Bindung, Verkleinerung des YCX-Winkels) konnten durch die Röntgenstrukturanalyse des C-Borylborirens 1 experimentell belegt werden. Die Strukturparameter stimmen verblüffend gut mit den für orthogonales 2 durch ab-initio-Berechnungen erhaltenen überein (Dur = 2,3,5,6-Tetramethylphenyl).

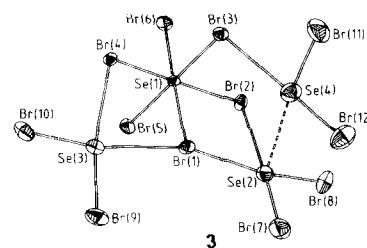
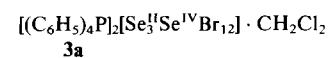
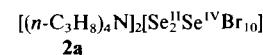
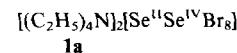


A. Höfner, B. Ziegler,
W. Massa, A. Berndt*

Angew. Chem. 101 (1989) 188 ... 190

Struktur eines C-Borylborirens mit starker C-B-Hyperkonjugation

Deutlich zu unterscheiden sind die Se^{II} - und Se^{IV} -Zentren in den Anionen 1-3, die aus SeBr_4 und Bromiden mit sperrigen Kationen in schwach polaren Lösungsmitteln entstehen. Die Se^{II} -Zentren sind quadratisch-planar, die Se^{IV} -Zentren oktaedrisch koordiniert. Als Beispiel sei unten rechts die Struktur von 3, das zudem einen kurzen Se^{II} - Se^{II} -Abstand aufweist, gezeigt. Unten links sind Summenformeln der Anionen 1-3 in den entsprechenden Salzen 1a-3a zu finden.

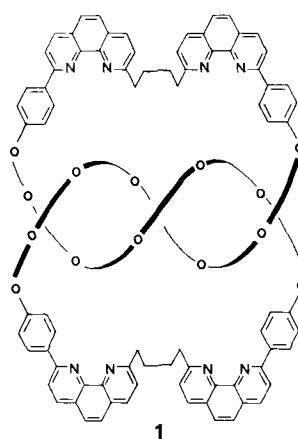


B. Krebs*, E. Lührs, F.-P. Ahlers

Angew. Chem. 101 (1989) 190 ... 191

Bromoselenate(II,IV), ein neuer Typ gemischvalenter Verbindungen

Schon früh wurde über Knoten-Verbindungen spekuliert – jetzt gelang endlich die Synthese eines „verknötenen“ Makrocyclus, der die topologische Chiralität kleeblattartiger Knoten hat. 1 konnte unter Ausnutzung des Templateeffekts von Cu^{I} -Ionen via einen Doppelhelix-Komplex hergestellt werden. Die Chiralität von 1 ließ sich $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch sicher nachweisen. Das „aufgeknöte“ topologische Isomer von 1 wurde gleichfalls synthetisiert.



C. O. Dietrich-Buchecker,
J.-P. Sauvage*

Angew. Chem. 101 (1989) 192 ... 194

Eine Kleeblattknoten-Verbindung

Zu größerer Vorsicht bei der Ableitung von Konfigurationen aus Elutionsfolgen von Enantiomeren mahnen die von *Gil-Av* et al. und *Schurig* et al. gemachten Beobachtungen. Beide fanden eine Temperaturabhängigkeit der Elutionsfolge bei der gaschromatographischen Enantiomerentrennung an chiralen stationären Phasen, die zu Nichttrennung bei der durch (a) definierten isoenantioselektiven Temperatur T_{iso} und zu entgegengesetzten Elutionsfolgen ober- und unterhalb von T_{iso} führt. Untersucht wurden wasserstoffbrückenbildende (Aminosäuren an Diamidphasen) und komplexbildende Selektand-Selektor-Systeme (Oxaspironerbindung an Nickelkomplex). Die T_{iso} -Werte lagen bei 130–150 bzw. 70–90°C. Die Befunde belegen zugleich, daß unterhalb von T_{iso} die Elutionsfolge gemäß der Gibbs-Helmholtz-Beziehung (b) durch die Unterschiede in der Wechselwirkungsenthalpie, oberhalb durch die in der Wechselwirkungsentropie bestimmt wird.

$$T_{\text{iso}} = \Delta\Delta H^0 / \Delta\Delta S^0 \quad (\text{a})$$

$$-\Delta\Delta G^0 = -\Delta\Delta H^0 + T\Delta\Delta S^0 \quad (b)$$

K. Watabe, R. Charles, E. Gil-Av*

Angew. Chem. 101 (1989) 195...197

Temperaturabhängige Umkehr der Elutionsfolge bei der Trennung von α -Aminosäure-Enantiomeren an chiralen Diimid-Selektoren

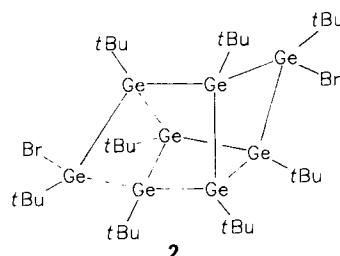
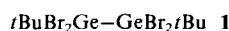
V. Schurig*, J. Ossig, R. Link

Angew. Chem. 101 (1989) 197 ... 198

Temperaturabhängige Umkehr der Enantioselektivität bei der Komplexierungs-Gaschromatographie an chiralen Phasen

Die erste Synthese von optisch aktivem Polystyrol mit $[\alpha]_{365}^{30}$ bis zu -3.5° gelang jetzt unter Verwendung einer optisch aktiven Matrizenverbindung (D-Mannitderivat mit zwei *p*-Vinylphenylboronsäure-Resten). Diese Verbindung wurde mit Styrol copolymerisiert. Das Copolymer enthält *p*-Dihydroxyboryl-substituierte Distyrol-Diaden mit definierter Konfiguration, die durch ataktische Polystyrol-Abschnitte voneinander getrennt sind. Reduktion der $\text{B}(\text{OH})_2$ -Gruppen liefert Polystyrol. Bei einer solchen Anordnung sind etwa 25% der Zentren der Diade stereogen und chirotop (asymmetrisch) und lassen Drehwertbeiträge für das Gesamt molekül erwarten.

Durch reduktive Halogeneliminierung läßt sich überraschend einfach aus 1 das polycyclische German 2 herstellen. 2 ist luftstabil und zersetzt sich erst oberhalb von 400°C. Seine C_2 -Symmetrie zeigt sich im Auftreten von nur vier NMR-Signalen für die *tert*-Butylprotonen.

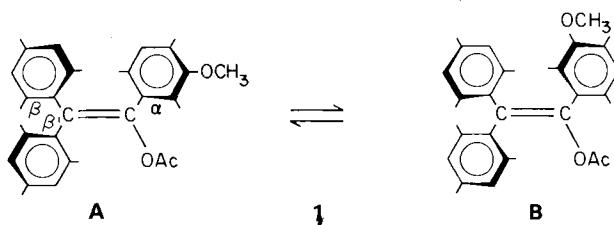


M. Weidenbruch*, F.-T. Grimm,
S. Pohl, W. Saak

Angew. Chem. 101 (1989) 201

Ein polyedrisches Oligogerman:
4,8-Dibrom-octa-*tert*-butyltetracyclo-[3.3.0.0^{2,7}.0^{3,6}]octagerman

Ein dreifacher Ring-Flip $A \rightleftharpoons B$ ist der Isomerisierungsmechanismus geringster Aktivierungsenthalpie von Triarylalken-Propellermolekülen. NMR-Studien an **1**, bei dem dieser Mechanismus zu einer Diastereomerisierung und nicht zu einer Enantiomerisierung führt, ergaben dafür einen Wert von 79.5 kJ mol^{-1} . Auch die Aktivierungsenthalpie der vermutlich als doppelte (β,β') -Ring-Flip ablaufenden Enantiomerisierung von **1** konnte nach chromatographischer Enantiomerentrennung bestimmt werden: 92.7 kJ mol^{-1} .

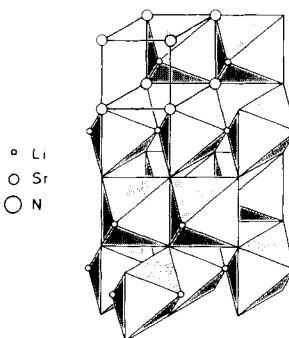


S. E. Biali*, Z. Rappoport*,
A. Mannschreck, N. Pustet

Angew. Chem. 101 (1989) 202 ... 203

„Residual-Enantiomerie“ und chromatographische Racematspaltung eines 1,1,2-Triarylalkens

LiSrN kristallisiert als **stöchiometrische Phase im YCoC-Typ**, der erst 1986 mit Röntgenpulvermethoden bestimmt wurde. Dieser sehr einfache Typ bleibt somit nicht auf Übergangsmetallcarbide beschränkt. Die Metall-Kationen Li und Sr bilden eine Anordnung, wie sie aus der CsCl-Struktur bekannt ist. Die Anionen (inmitten der Polyeder) besetzen gegenüberliegende Flächenmitten des (gestauchten) Würfels. LiSrN enthält gestreckte Ketten $[\text{LiN}]^{2\ominus}$, deren N-Atome durch zusätzliche Kontakte zu vier Sr-Atomen rhombisch-pyramidal Koordination erreichen.

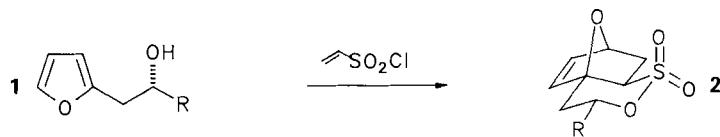


G. Cordier, A. Gudat, R. Kniep,
A. Rabenau*

Angew. Chem. 101 (1989) 204

LiSrN – Ein dreidimensionaler Strukturverband aus ecken- und kantenverknüpften rhombischen Bipyramiden, $\text{NLi}_{2/2}\text{Sr}_{4/4}$

Bereits bei Raumtemperatur läuft die hochdiastereoselektive intramolekulare Diels-Alder-Reaktion der Vinylsulfonsäureester der Hydroxyalkylfurane **1** ($\text{R} = \text{Me, Et, }i\text{Pr}$) zu den Sultonen **2** ab. MNDO- und MMPMI-Rechnungen legen eine thermodynamische Kontrolle der relativen Konfigurationen von **2** nahe.

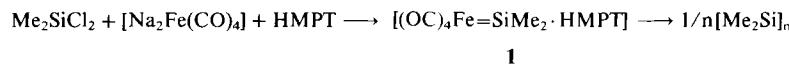


E. Bovenschulte, P. Metz*, G. Henkel

Angew. Chem. 101 (1989) 204 ... 206

Intramolekulare Diels-Alder-Reaktion von Vinylsulfonsäureestern

Die Herstellung von Polysilanen interessiert nicht nur unter technischen, sondern auch unter mechanistischen Aspekten. Me_2SiCl_2 kann in Gegenwart von $[\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CO})_4]$ polymerisiert werden. Aus solchen Mischungen ließ sich nun bei -45°C mit HMPT ein Silandiylkomplex, die Titelverbindung **1**, abfangen, von der eine Röntgenstrukturanalyse vorliegt. **1** kann sowohl thermisch als auch photochemisch in ein Polysilan umgewandelt werden.

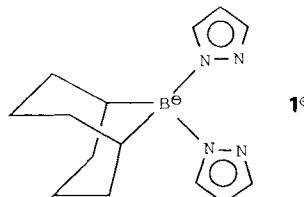


C. Zybill*, D. L. Wilkinson,
C. Leis, G. Müller

Angew. Chem. 101 (1989) 206 ... 207

Nachweis von $[(\text{OC})_4\text{Fe}=\text{Si}(\text{CH}_3)_2 \cdot \{(\text{H}_3\text{C})_2\text{N}\}_3\text{PO}]$ als Zwischenstufe der Polysilanbildung aus $(\text{H}_3\text{C})_2\text{SiCl}_2$ und $[\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CO})_4]$

C...H...Co-Wechselwirkungen in einem Komplex ermöglicht der neue Ligand **1[⊖].** Der Komplex, die Titelverbindung $[\text{Co}(\text{1})_2]$, wurde aus wässriger Lösung gewonnen. Der Trick, der in $[\text{Co}(\text{1})_2]$ zur pseudooktaedrischen Koordination führt, ist die Einbindung des Boratoms in den [3.3.1]-Bicyclus. Co ist von je zwei N (äquatorial) und je einem H (apikal) umgeben; das H stammt von C-2 des Ringsystems.

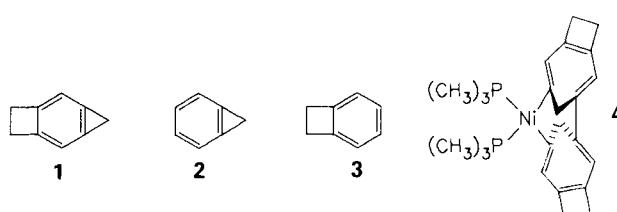


S. Trofimenko, J. C. Calabrese,
J. S. Thompson*

Angew. Chem. 101 (1989) 207 ... 208

Bis[(cyclooctan-1,5-diyli)di(pyrazol-1-yl)-borato]cobalt – ein Polypyrazolylborat-Komplex mit zwei agostischen Wasserstoffbrücken

Eine der am höchsten gespannten Verbindungen überhaupt ist die Titelverbindung **1**. Die Röntgenstrukturanalyse von **1** ermöglichte jetzt den Vergleich mit den beiden „Teilstrukturen“ **2** und **3**. Mit dem Komplex $[(\text{Me}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{cod})]$ setzt sich **1** zu **4** um. Wie Konkurrenzexperimente ergaben, reagiert **2** mit dem Komplex erstaunlicherweise schneller als **1** – ein Befund, der sich theoretisch begründen lässt.

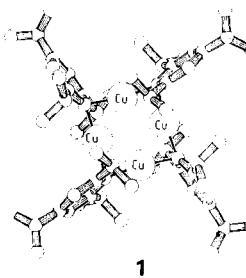


D. Bläser, R. Boese*, W. A. Brett,
P. Rademacher, H. Schwager,
A. Stanger, K. P. C. Vollhardt*

Angew. Chem. 101 (1989) 209 ... 211

Struktur, Deformationselektronendichte, Photoelektronenspektrum und Reaktivität von 3,4-Dihydro-1H-cyclobuta[a]cyclopropa[d]benzol

Eine propellerartige Struktur für die Titelverbindung 1 im festen Zustand resultiert aus der unsymmetrischen Koordination der Arylliganden, die jeweils an ein Cu- σ - und an ein zweites π -gebunden sind. Dies ist eine Folge der sterischen Ansprüche der Isopropylsubstituenten und führt zu einer unerwartet hohen Reaktivität von 1 gegenüber Elektrophilen wie Phenylisocyanat, das in die Cu-C-Bindungen inseriert.

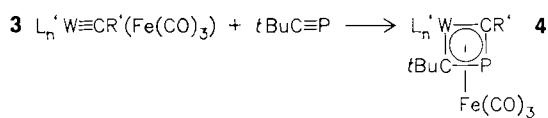
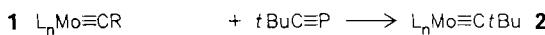


D. Nobel, G. van Koten*, A. L. Spek

Angew. Chem. 101 (1989) 211 ... 213

2,4,6-Triisopropylphenylkupfer, ein neues vierkerniges Organokupferaggregat mit unsymmetrisch verbrückenden, σ - π -gebundenen Arylliganden

Die Isolobal-Analogie zwischen den Fragmenten CR, P und d^5 -ML₅ legte es nahe, *t*BuC≡P mit dem Mo-Komplex 1 umzusetzen. Dabei ließ sich das Metatheseprodukt 2 isolieren. Der W-Komplex 3 ergab mit *t*BuC≡P ein Addukt 4, das als Fe(CO)₃-stabilisiertes 1-Phospha-3-wolframacyclobutadien angesehen werden kann.



A. F. Hill, J. A. K. Howard, T. P. Spaniol, F. G. A. Stone*, J. Szameitat

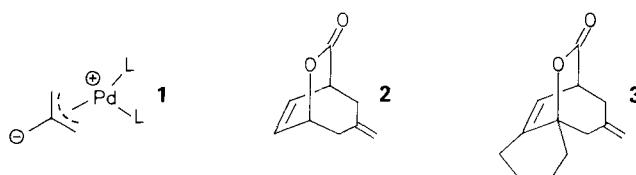
Angew. Chem. 101 (1989) 213 ... 214

Reaktionen ein- und zweikerniger Alkylidinmetallkomplexe mit Phosphaalkinen: C≡P- und C≡Mo-Metathese

Sowohl thermisch als auch photochemisch sind die Komplexe 1 (R = Me, Et) zugänglich. Der Mitteldeck-As₆-Ring ist ein reguläres Sechseck mit Bindungslängen zwischen denen von As-As-Einfach- und -Doppelbindungen. Die ¹H-NMR-Signale der Cyclopentadienyl-Me-Gruppen liegen bei $\delta \approx 0$; dies kann als Hinweis auf einen Ringstromeffekt von Hexaarsabenzol gedeutet werden.



Ein neuartiges Reaktionsverhalten von Pyronen wurde bei deren Umsetzung mit dem Palladiumkomplex 1, einem 4 π -Elektronenreagens, beobachtet. Während Pyrone normalerweise mit 4 π -Elektronensystemen als 2 π -Elektronensubstrate reagieren, gehen sie mit 1 [4+3]-Cycloadditionen zu Siebenringverbindungen wie 2 und 3 ein. Als Erklärung für dieses abweichende Verhalten wird ein zweistufiger Verlauf der Cycloaddition vorgeschlagen.



O. J. Scherer*, H. Sitzmann, G. Wolmershäuser

Angew. Chem. 101 (1989) 214 ... 215

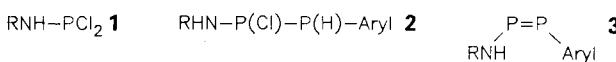
Hexaarsabenzol als Komplexligand

B. M. Trost*, S. Schneider

Angew. Chem. 101 (1989) 215 ... 217

Pyrone als Substrate für Pd-katalysierte [4+3]-Cycloadditionen

Annähernd C₂-symmetrisch sind die Grundgerüste der in Substanz sehr stabilen *cis*-Diphosphene 3, die aus den Aminophosphanen 1 über die Diphospane 2 zugänglich wurden. Der überraschend kurze Abstand zwischen dem Aminproton und dem Arenring (ca. 270 pm) weist auf eine schwache attraktive Wechselwirkung hin, die möglicherweise zur Stabilisierung der *cis*-Konfiguration beiträgt. Die *cis*-Diphosphene koordinieren ganz analog zu *trans*-Diphosphenen an Metallkomplexe. R = *t*Bu, Adamantyl, CEt₃, C₆H₂*i*Pr₃; Aryl = C₆H₂*t*Bu₃.

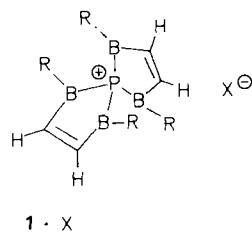


E. Niecke*, B. Kramer, M. Nieger

Angew. Chem. 101 (1989) 217 ... 219

Synthese, Struktur und Reaktivität von Diphosphenen mit *cis*-Konfiguration

An ein Malteserkreuz erinnert die Struktur des Kations **1** im Kristall. Es weist planare C_2B_2P -Ringe auf, ist die erste Verbindung mit B-P-Bindungen zwischen λ^5,σ^4 -P- und λ^3,σ^3 -B-Atomen, und seine Verbindungen mit $X = Cl, BPh_4$ sind in Lösung wie im Festkörper ionisch. **1** entsteht aus $RCIB-CH=CH-BClR$ und $P(SiMe_3)_3$. $R = NiPr_2$.

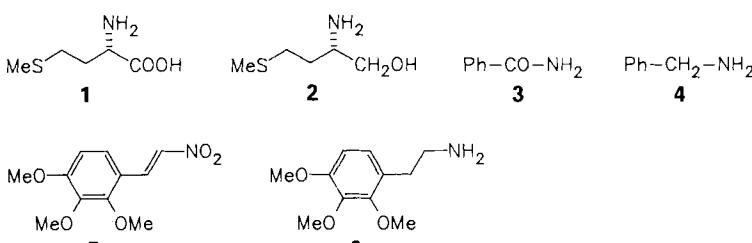


M. Driess, P. Frankhauser,
H. Pritzkow, W. Siebert*

Angew. Chem. 101 (1989) 219 ... 220

Ein Tetraborylphosphonium-Ion mit spiroheterocyclischem Aufbau

Amine aus Amiden, Nitrilen und Nitroalkenen, Alkohole aus Carbonsäuren und Sulfide aus Sulfoxiden werden in guten Ausbeuten mit dem Reduktionsmittel $LiBH_4/Me_3SiCl$ erhalten. Auch α -Aminosäuren lassen sich leicht und unter Erhalt der optischen Reinheit zu Aminoalkoholen reduzieren. **1**, **3** und **5** sind Beispiele für Edukte, **2**, **4** und **6** sind die in Ausbeuten $\geq 90\%$ erhaltenen Produkte.

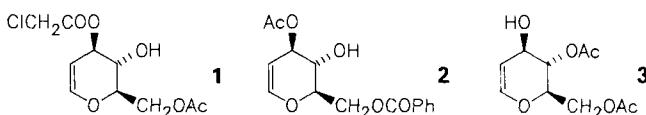


A. Giannis*, K. Sandhoff

Angew. Chem. 101 (1989) 220 ... 222

$LiBH_4(NaBH_4)/Me_3SiCl$, ein ungewöhnlich starkes und vielseitig einsetzbares Reduktionsmittel

Hohe Regioselektivität und gute Ausbeuten kennzeichnen die lipasekatalysierten Synthesen von **1-3** sowie weiteren Glucal- und Galactalderivaten. Die Acylgruppenübertragung zur Synthese von **1** und **2** basiert auf der irreversiblen Umesterung mit dem jeweiligen Carbonsäurevinylester. **3** entsteht durch lipasekatalysierte Esterspaltung des entsprechenden Triacetats mit unerwarteter Regiochemie.

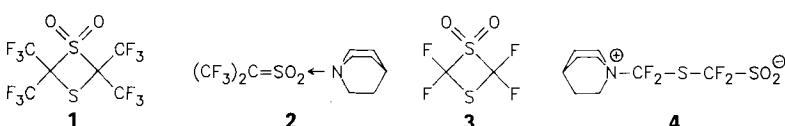


E. W. Holla*

Angew. Chem. 101 (1989) 222 ... 223

Enzymatische Synthesen selektiv geschützter Glycale

Kaum länger als eine normale C-S-Doppelbindung ist die C-S-Bindung in **2**, dem ersten Addukt eines symmetrisch substituierten Sulfens. **2** wurde aus dem Dithietan **1** und Chinuclidin erhalten. Dagegen reagiert **3** mit Chinuclidin zur zwitterionischen Verbindung **4**.

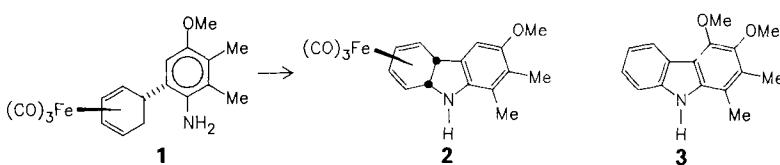


U. Hartwig, H. Pritzkow, K. Rall,
W. Sundermeyer*

Angew. Chem. 101 (1989) 224 ... 225

Bis(trifluormethyl)sulfen $(CF_3)_2C=SO_2$, als Addukt isoliert

Einen Zugang zu hochsubstituierten Carbazol-Derivaten wie **2** und **3** eröffnet der Eisen-Komplex **1**. Diese Verbindung wird in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen stereoselektiv entweder zum 4a,9a-Dihydro-9H-carbazol **2** oder zum neuen, analog substituierten 4b,8a-Dihydrocarbazol-3-on cyclisiert. Die Methode ermöglichte die erste Totalsynthese von Carbazomycin A. **3** – Verbindung **2** zeigt optische Anisotropie, die durch die Packung im Kristall verständlich wird.

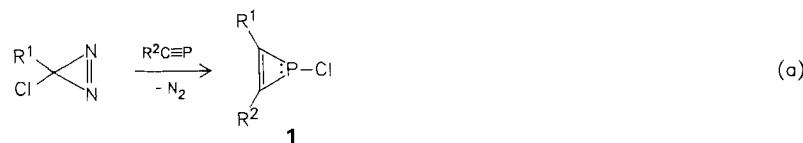


H.-J. Knölker*, M. Bauermeister,
D. Bläser, R. Boese, J.-P. Pannek

Angew. Chem. 101 (1989) 225 ... 227

Hochselektive Oxidationen von $Fe(CO)_3$ -Cyclohexadien-Komplexen: Synthese von 4b,8a-Dihydrocarbazol-3-onen und erste Totalsynthese von Carbazomycin A

Entgegengesetztes Verhalten von Stickstoff und Phosphor belegt das Produkt der Reaktion (a). Während bei Azirinen bekanntlich nur die *2H*-Isomere stabil sind, entstehen hier die *1H*-Isomere **1** durch [1,3]-Chlorverschiebung aus den *2H*-Primärprodukten der thermisch ausgelösten Carbenaddition. Eine Erklärung für die Stabilität von **1** könnte sein, daß dessen antiaromatischer Charakter durch Aufheben der Planarität an P beseitigt ist. Nucleophile Substitutionen an **1** machen eine Vielzahl funktionalisierter Phosphirene zu-
gänglich.



O. Wagner, M. Ehle, M. Regitz*

Angew. Chem. 101 (1989) **227** ... 229

2-Chlor-*2H*-phosphiren/*1*-Chlor-*1H*-phosphiren-Isomerisierung durch [1,3]-Chlorverschiebung

* Korrespondenzautor

Neue Bücher

Betrachtungen über die bewegende Kraft des Feuers und die zur Entwicklung dieser Kraft geeigneten Maschinen S. Carnot	H. Gg. Wagner <i>Angew. Chem. 101</i> (1989) 229
Silicon Reagents in Organic Synthesis E. Colvin	H.-U. Reißig <i>Angew. Chem. 101</i> (1989) 230
Electron Nuclear Double Resonance Spectroscopy of Radicals in Solutions H. Kurreck, B. Kirste, W. Lubitz	M. Lehnig <i>Angew. Chem. 101</i> (1989) 230
The Chemistry of Sulphones and Sulphoxides S. Patai, Z. Rappoport, C. Stirling	J. Voß <i>Angew. Chem. 101</i> (1989) 231
Biomedical Magnetic Resonance Imaging. Principles, Methodology and Applications F. W. Wehrli, D. Shaw, J. B. Kneeland	J. Frahm <i>Angew. Chem. 101</i> (1989) 231
Math/Chem/Comp 1987 R. C. Lacher	W. Gans <i>Angew. Chem. 101</i> (1989) 232
Arzneimittel - Fortschritte 1972-1985 A. Kleemann, E. Lindner, J. Engel	H. Vorbrüggen <i>Angew. Chem. 101</i> (1989) 233
Spektroskopische Methoden in der Biochemie H.-J. Galla, H.-J. Müller	H. Sies <i>Angew. Chem. 101</i> (1989) 234
Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry C. Reichardt	S. Hünig <i>Angew. Chem. 101</i> (1989) 235
Nitrile Oxides, Nitrones and Nitronates in Organic Synthesis. Novel Strategies in Synthesis K. B. G. Torssell	H. Wamhoff <i>Angew. Chem. 101</i> (1989) 235

Neue Geräte und Chemikalien A-50

Bezugsquellen A-59

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

Advanced Materials

Advanced Materials R & D—Planning for the Future

J. Economy
Angew. Chem. 101 (1989) **237**

Magneto-Optical Recording and Data Storage Materials

F. J. A. M. Greidanus,
S. Klahn
Angew. Chem. 101 (1989) **243**

Research News

A Novel Monolithic Thin-Film Electroluminescent Device with Extrinsic Memory

M. P. Schmidt
Angew. Chem. 101 (1989) **249**

Conference Reports

Intermetallic Phases

G. Sauthoff
Angew. Chem. 101 (1989) **251**

Biomaterials, Bioelectronics ...

N. Hampp
Angew. Chem. 101 (1989) **253**

The 1988 Fall Meeting of the Materials Research Society

R. W. Cahn
Angew. Chem. 101 (1989) **254**

Conference Calendar

Angew. Chem. 101 (1989) **254**

ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

Kuratorium:

H. G. von Schnerring, H. Brunner, H. Dörfel,
H. Harnisch, D. Oesterhelt, H. Offermanns, H. Paulsen,
C. Rüchardt, H. Rudolph, D. Seebach, G. Tölg,
G. Wegner, Al. Weiss, E.-L. Winnacker

Chefredakteur: Peter Gölitz

Redakteurinnen: Gerlinde Kruse, Ulrike Quabeck,
Elisabeth Weber

Redaktionsassistentin: Eva Schweikart

Redaktion:

Postfach 101161, D-6940 Weinheim
Tel. (06201) 602315
Telex 465516 vchwh d
Telefax (06201) 602328

Anzeigenabteilung:

Postfach 101161, D-6940 Weinheim
Tel. (06201) 606131
Telex 467155 vchwh d
Telefax (06201) 606184

Verlag:

VCH Verlagsgesellschaft
Postfach 101161, D-6940 Weinheim
Tel. (06201) 602-0
Telex 465516 vchwh d
Telefax (06201) 602328

Erscheinungsweise: Monatlich.

Bezugspreise: (zuzüglich Versandkosten):

Jahresbezugspreis	DM 695.00
Einzelheft	DM 64.00
Für Mitglieder der Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh):	
Institutionelle Mitglieder	DM 490.00
Ordentliche persönliche Mitglieder	DM 250.00
Studentische Mitglieder	DM 98.00

Bestellungen richten Sie bitte an Ihre Buchhandlung oder unmittelbar an den Verlag. GDCh-Mitglieder können die Zeitschrift nur direkt vom Verlag beziehen.

Lieferung: Im Gebiet der Bundesrepublik Deutschland durch Postzeitungsvertrieb oder durch den Sortimentsbuchhandel, nach dem Ausland direkt unter Kreuzband oder ebenfalls durch den Sortimentsbuchhandel. Lieferung erfolgt auf Rechnung und Gefahr des Empfängers. Gerichtsstand und Erfüllungsort: Weinheim.

Adressenänderungen und Reklamationen teilen Sie bitte, je nach Weg, auf dem Sie die Zeitschrift beziehen, Ihrer Buchhandlung oder dem Verlag umgehend mit.

Abbestellungen sind nur zum Ende eines Kalenderjahres möglich und müssen spätestens drei Monate vor diesem Termin beim Verlag eingegangen sein.

For the USA and Canada: Published monthly by VCH Publishers, Inc., 303 N.W. 12th Avenue, Deerfield Beach FL 33442-1788; Telex 510101104 VCHPUB; Telefax (305) 428-8201; Telephone (305) 428-5566 or (800) 422-8824. Second-class postage paid at Deerfield Beach FL 33441. Annual subscription price: US\$ 426.00 including postage and handling charges. Rate for individuals whose institution already subscribes, who are retired or self-employed consultants: \$ 165.00. - Printed in the Federal Republic of Germany.

U.S. Postmaster: Send address changes to VCH Publishers, Inc., 303 N.W. 12th Avenue, Deerfield Beach FL 33442-1788.