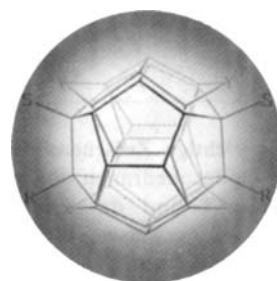


ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

101 (1989) 3

Das Titelbild zeigt einander durchdringende Pagodan- (orange) und Dodecahedran-Gerüste (blau) und illustriert so die Pagodan-Route zu Dodecahedranen. Daß sich Pagodan katalytisch zum $C_{20}H_{20}$ -Kohlenwasserstoff Dodecahedran isomerisieren läßt, war bereits bekannt. Neu sind die Möglichkeiten, vier-, sechs- und achtfach funktionalisierte Dodecahedrane gezielt aufzubauen. Ungesättigte und mit zusätzlichen Gerüstatomen modifizierte Dodecahedrane sind ebenfalls zugänglich. Die Syntheseplanung wurde durch MM2-Kraftfeldrechnungen erleichtert. Mehr über diese faszinierenden Käfigverbindungen und ihre eleganten Synthesen berichten *H. Prinzbach* et al. in einer Serie von Zuschriften, die auf Seite 307 beginnt. Titelbildgestaltung: Dr. *Lothar Knothe*.



Aufsätze

Die ungewöhnlichen mechanischen Eigenschaften der kettensteifen Polymere haben in letzter Zeit zunehmendes Interesse erweckt. Aus diesen extrem schwerlöslichen oder oft sogar völlig unlöslichen und unschmelzbaren Polymeren lassen sich hochzugfeste Fasern und Formkörper herstellen. Diese Eigenschaften beruhen auf der nahezu parallelen Anordnung der stäbchenförmigen Kettenmoleküle im Festkörper, die durch Formgebung aus einer flüssigkristallinen (nematischen) Phase erhalten wird. Eine umfassende technische Nutzung bedingt daher ein weitgehendes Verständnis des Phasenverhaltens und der Struktur der kettensteifen Polymere.

M. Ballauff*

Angew. Chem. 101 (1989) **261** ...276

Kettensteife Polymere – Struktur, Phasenverhalten und Eigenschaften

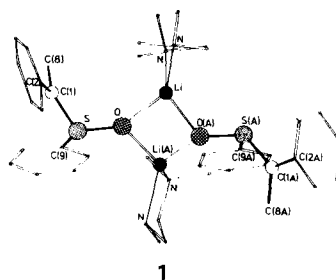
Fraktale, chaotische Bewegung, Quasikristalle und Knotentheorie, das sind die Stichworte für Ansätze zur theoretischen Behandlung chemischer Probleme, die sich neben der algebraischen Quantenmechanik etabliert haben. Sie eignen sich beispielsweise zur Beschreibung der Phasenübergänge in verdünnten Magneten und des Gelierens von Polymeren, der Spektren von Systemen mit stark gekoppelten Freiheitsgraden, der Strukturen bestimmter intermetallischer Phasen sowie der Verknüpfungen bei DNA-Molekülen.

A. Amann*, W. Gans*

Angew. Chem. 101 (1989) **277** ...285

Die Theoretische Chemie auf dem Weg zu einer Theorie der Chemie

Die ausgeprägte Diskrepanz zwischen der Bedeutung in der Organischen Synthese und dem Wissen über die Struktur war bis vor kurzem kennzeichnend für die Titelverbindungen. Seit man gelernt hatte, sie in chemo-, regio-, diastereo- und enantioselektiven Reaktionen einzusetzen, hat das Interesse an den Strukturen, speziell den Festkörperstrukturen, stark zugenommen. Für Lithiumverbindungen vom Typ LiA-CRR' (A=Acceptor) sei hier das Sulfoxid [Ph(Me)CS(Ph)O]Li als Beispiel gewählt. Es kristallisiert als Dimer **1** mit TMEDA und bildet einen Li-O-Li-O-Ring.



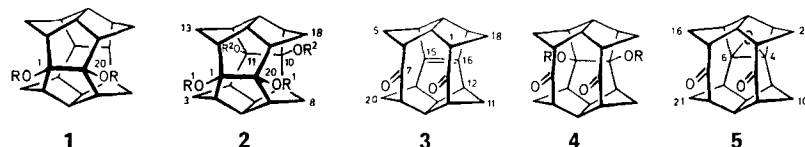
G. Boche*

Angew. Chem. 101 (1989) **286** ...306

Zur Struktur der Lithiumverbindungen von Sulfonen, Sulfoximiden, Sulfoxiden, Thioethern und 1,3-Dithianen, Nitrilen, Nitroverbindungen und Hydrazone

Zuschriften

Um eine *Chemie* von Dodecahedranen zu ermöglichen, sind einfach und mehrfach funktionalisierte Derivate in präparativen Mengen nötig. Der erste Weg scheiterte: Es wurden mehrere Biseco-Vorstufen erhalten, darunter die di- und tetrasubstituierten Derivate **1** und **2** sowie die Dione **3–5**, doch konnten sie nicht zu Dodecahedran-Derivaten dehydriert werden.

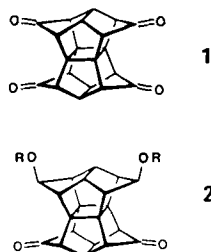


G. Lutz, D. Hunkler,
G. Rihs, H. Prinzbach*

Angew. Chem. 101 (1988) **307** ...309

Die Pagodan-Route zu Dodecahedranen: Chemie und Struktur von Bissecododecahedranen

Als wichtige Zwischenstufen auf dem Weg zu Dodecahedranen dürften sich das Tetra-keton **1** und das Dimethoxydiketon **2**, R=CH₃, erweisen, die vielstufig in guter Ausbeute aus 7-*tert*-Butoxynorbornadien und Tetrachlorcyclopentadienondimethylketal hergestellt werden können. Nach Kraftfeldrechnungen sollten die vier sp²-hybridisierten C-Atome in **1** die thermische Spaltung des zentralen Vierrings und eine darauf folgende Hydrierung erleichtern.

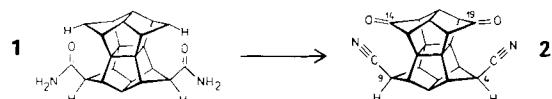


J.-P. Melder, H. Fritz,
H. Prinzbach*

Angew. Chem. 101 (1989) **309** ...312

Die Pagodan-Route zu Dodecahedranen: Totalsynthese und Chemie 4,9,14,19-tetra-substituierter [1.1.1.1]Pagodane

Die hocheffiziente doppelte intramolekulare Barton-Funktionalisierung des in g-Mengen zugänglichen *syn, syn*-Diamids **1** zu **2** ist eine entscheidende Stufe der Freiburger Dodecahedran-Synthese. Gezielte, für die abschließenden C-C-Verknüpfungen möglicherweise wichtige Epimerisierungen, z. T. unter Ausnutzung von Nachbargruppeneffekten, sind möglich.

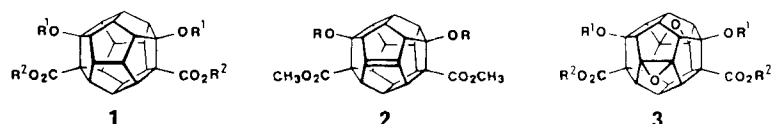


R. Pinkos, G. Rihs, H. Prinzbach*

Angew. Chem. 101 (1989) **312** ...314

Die Pagodan-Route zu Dodecahedranen: 4,9,14,19-tetrasubstituierte [1.1.1.1]-Pagodane durch intramolekulare Funktionalisierung

Die vier-, sechs- und achtfach symmetrisch funktionalisierten Dodecahedrane **1–4** sind auf der „Pagodan-Route“ synthetisiert worden. Besonders hilfreich für die Synthesepaltung waren MM2-Kraftfeldrechnungen.

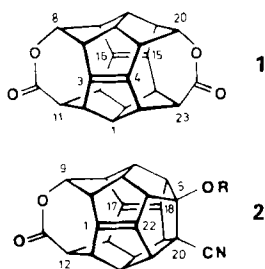


J.-P. Melder, R. Pinkos,
H. Fritz, H. Prinzbach*

Angew. Chem. 101 (1989) **314** ...319

Die Pagodan-Route zu Dodecahedranen: mehrfach funktionalisierte pentagonale Dodecahedrane und Dodecahedrene

Um die sphärische Struktur von Dodecahedranen zu variieren, können einzelne CC-Einheiten des Gerüsts durch C(O)O-Gruppen ersetzt werden. So gelang die Synthese des hochsymmetrischen Diolefins **1**, dessen geringer π/π^* -Abstand sich unter anderem in einer langwelligen UV-Absorption bemerkbar macht. Das gespanntere unsymmetrische Dien **2** konnte nicht hergestellt werden.



R. Pinkos, J.-P. Melder,
H. Fritz, H. Prinzbach*

Angew. Chem. 101 (1989) **319** ... 322

Die Pagoda-Route zu Dodecahedranen: mehrfach funktionalisierte homologe Dodecahedrane und Dodecahedrene

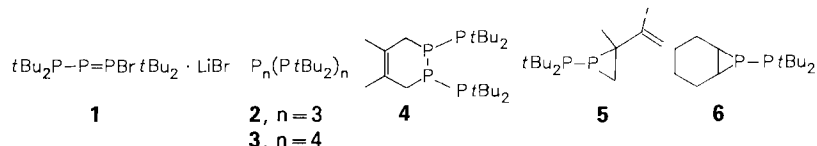
Es gibt keinen Hinweis darauf, daß auch nur ein Dihalogenid eines Elementes der ersten Übergangsreihe nichtlinear wäre. Dieser Schluß wird aus der Tatsache gezogen, daß früher „nichtlinearem“ TiF_2 zugeordnete IR-Banden definitiv von trigonal-planarem TiF_3 herrühren. Die früheren Matrixisoliationsstudien, aus denen auf ein 120° - TiF_2 geschlossen worden war, galten als Eckpfeiler der Theorie anomaler MF_2 -Moleküle.

I. R. Beattie*, P. J. Jones, N. A. Young

Angew. Chem. 101 (1989) **322** ... 324

Gibt es AB_n -Moleküle mit anomaler Struktur? ν_3 von TiF_4 und TiF_3 sowie ihre Bedeutung für die Struktur von TiF_2

Deutliche Hinweise auf das Auftreten des Diphosphandiyls $t\text{Bu}_2\text{P}=\ddot{\text{P}}$ bei der thermischen Zersetzung von **1** sind die Produkte **2** und **3** sowie die der Abfangreaktionen mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien und Cyclohexen **4/5** bzw. **6**.

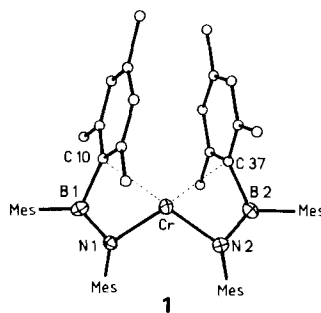


G. Fritz*, T. Vaahs,
H. Fleischer, E. Matern

Angew. Chem. 101 (1989) **324** ... 325

$t\text{Bu}_2\text{P}=\text{P}=\text{PBr}t\text{Bu}_2 \cdot \text{LiBr}$ und die Bildung von $t\text{Bu}_2\text{P}=\ddot{\text{P}}$

Überraschend unterschiedlich sind die Strukturen der beiden Titelkomplexe: Der Chromkomplex **1** hat eine gewinkelte (ca. 112°) und der Nickelkomplex eine nahezu lineare N-M-N-Anordnung (ca. 168°). Herstellen lassen sich die beiden Komplexe aus $\text{LiNMe}_2\text{BMes}_2$ und $[\text{CrCl}_2(\text{thf})_2]$ bzw. $\text{NiBr}_2 \cdot 5/3 \text{ THF}$. Die gewinkelte Anordnung in **1** ist vermutlich auf eine Erweiterung der Cr-Koordination durch Cr-C-Kontakte zurückzuführen. Mes = 2,4,6-Trimethylphenyl.

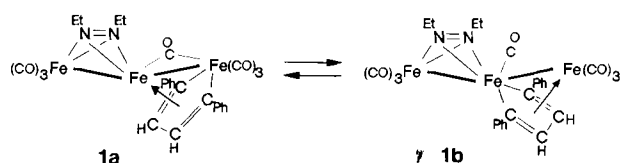


R. A. Bartlett, H. Chen, P. P. Power*

Angew. Chem. 101 (1989) **325** ... 327

$[\text{M}(\text{NMe}_2\text{BMes}_2)_2]$ (M = Cr, Ni), stabile, verzerrt zweifach koordinierte d^4 - und d^8 -Komplexe

Die reversible Umwandlung der beiden Komplexe **1a** und **1b** ineinander bestätigt die schon lange vorhergesagte Möglichkeit der Isomerisierung von Ferrol-Komplexen. Daß bei **1** dieser Nachweis gelang, mag auch darauf zurückzuführen sein, daß der Komplexbestandteil $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{N}_2\text{Et}_2)$ zu einem Elektronendichteausgleich in der Ferrol-Einheit führt, der das Umklappen des Butadiendiyl-Liganden erleichtert.

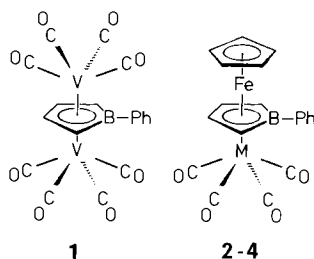


M. Tasi, A. K. Powell,
H. Vahrenkamp*

Angew. Chem. 101 (1989) **327** ... 328

Zwei Ferrol-Isomere im Gleichgewicht: Experimentelle Bestätigung einer alten Hypothese

Starke σ -Donor- π -Acceptor-Liganden als äußere Liganden sollten zu 30 als optimaler Valenzelektronenzahl für Tripeldeckerkomplexe führen. Dies wurde durch die Synthese der lichtempfindlichen Komplexe **1-4** belegt. Bisher waren von Niob und Tantal keine Tripeldeckerkomplexe und von Vanadium nur solche mit 26 Valenzelektronen bekannt (**2**, M=V; **3**, M=Nb; **4**, M=Ta).

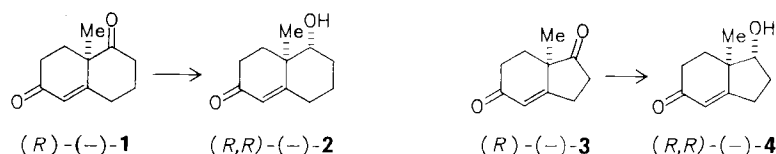


G. E. Herberich*, I. Hausmann,
N. Klaff

Angew. Chem. 101 (1989) **328** ... 329

Die 30-Elektronenregel der Tripeldeckerkomplexe – Belegbeispiele mit Vanadium, Niob und Tantal

Ohne Lösungsmittel, lediglich durch Verreiben der festen Reaktanten in einem Mörser, konnten nicht nur einfache Ketone mit NaBH_4 reduziert werden, es gelangen auch regio- und enantioselektive Reduktionen, wenn Einschlußkomplexe verwendet wurden. Aus den Ketonen **1** und **3** wurden die als Synthesebausteine interessanten Hydroxyketone **2** bzw. **4** hergestellt.

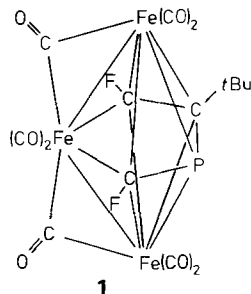


F. Toda*, K. Kiyoshige,
M. Yagi

Angew. Chem. 101 (1989) **329** ... 330

Festkörperreduktion von Ketonen mit NaBH_4

Der pentagonal-bipyramidale closo-Cluster **1** ist das Produkt der Reaktion von $t\text{Bu-C}\equiv\text{P}$ mit $[\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-CF})_2]$. **1** enthält eine fast perfekt planare Phosphaerracyclopentadien-Einheit. Nach den Wade-Regeln weist **1** ein freies Elektronenpaar am Phosphoratom auf. In Einklang damit bildet es mit 16-Elektronenfragmenten stabile Komplexe, in denen das Clustergerüst fast unverändert ist.

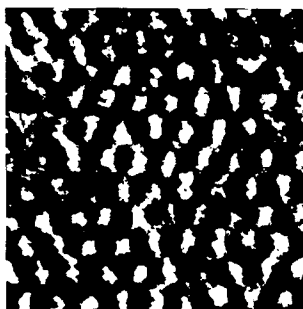


D. Lentz*, H. Michael

Angew. Chem. 101 (1989) **330** ... 331

Aufbau einer Phosphaerracyclopentadien-Einheit durch Kupplung eines Phosphaalkins an zwei Fluormethylidinen-Liganden

Die Anordnung der Kolumnen in einem flüssigkristallinen diskotischen Polymer läßt sich durch hochauflösende Elektronenmikroskopie sichtbar machen (siehe Bild rechts). Die Kolumnen sind zweidimensional hexagonal geordnet; es können auch spezifische Packungsdefekte nachgewiesen werden. Diese Befunde werden durch Computerverarbeitung der Abbildungen gestützt. – Das diskotische Polymer ist formal ein Polyester aus Tetrakis(pentyloxy)triphenylendiol und Hexadecandisäure.

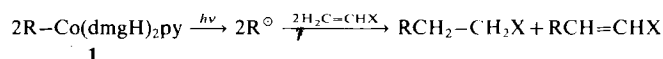


I. G. Voigt-Martin*, H. Durst,
V. Brzezinski, H. Krug,
W. Kreuder, H. Ringsdorf

Angew. Chem. 101 (1989) **332** ... 334

Feinstrukturanalyse eines diskotischen Polymers durch Elektronenbeugung und hochauflösende Elektronenmikroskopie

Die Photolyse von Alkylcobaloximen wie **1 liefert freie Radikale.** Dies wurde aus Reaktivitäts- und Selektivitätsstudien abgeleitet, bei denen sich die aus Cobaloximen sowie die über Vitamin B_{12} erzeugten Zwischenstufen genauso verhielten wie die aus anderen Quellen erhaltenen Zwischenstufen. Dieser Befund ist sehr wichtig für die Syntheseplanung und auch für die Beschreibung von Umlagerungsreaktionen im Organismus, die von Vitamin B_{12} katalysiert werden. Bisher war man der Ansicht, daß die so erzeugten Radikale noch in enger Wechselwirkung mit dem Cobaltkomplex stehen ($\text{dmgH}_2 = 2,3\text{-Butandiondioxim}$, $\text{py} = \text{Pyridin}$).



B. Giese*, J. Hartung, J. He,
O. Hüter, A. Koch

Angew. Chem. 101 (1989) **334** ... 336

Zum Auftreten „freier Radikale“ aus Alkylcobalt-Komplexen

Das Retentionsverhalten sterisch anspruchsvoller Moleküle mit definierter Konformation bei der Reversed-Phase-HPLC wird stark durch die Beweglichkeit der lipophilen Alkylketten der stationären Phase beeinflusst. Dies ergab ein Vergleich der durch CP/MAS- ^{13}C -NMR-Spektroskopie ermittelten $T_{1\rho\text{H}}$ -Werte der Alkylketten als Maß für deren Beweglichkeit mit den Retentionszeiten der vier Komponenten der natürlichen Mischung von Paracelsin-Peptiden, die durch sehr stabile helicale Konformationen gekennzeichnet sind. Die C_4 -Phase war konformativ am wenigsten beweglich (kleinstes $T_{1\rho\text{H}}$, 44.4 ms für das Methyl-C) und wies die längsten Retentionszeiten auf.

B. Pfeleiderer, K. Albert,
K. D. Lork, K. K. Unger,
H. Brückner, E. Bayer*

Angew. Chem. 101 (1989) **336** ... 340

Korrelation des dynamischen Verhaltens von n -Alkylgruppen der stationären Phase mit den Retentionszeiten von Paracelsin-Peptiden bei der Reversed-Phase-HPLC

Weitgehend spannungsfreie viergliedrige Ringe bilden die höheren Kohlenstoffhomologen Silicium, Germanium, Zinn und Blei. Dies ergaben ab-initio-Berechnungen der entsprechenden Heterocubane, -prismene und -tetrahedrane. Während bei Kohlenstoff das Cubangerüst die stärkste Spannung aufweist, ist es bei den übrigen vier Elementen immer das am wenigsten gespannte Gerüst. So ist die Spannungsenergie von Perplumbacuban ca. 100 kcal mol $^{-1}$ kleiner als die von Cuban. Die X-X-Bindungen der Cubane sind nur ca. 0,02–0,04 Å länger als die der Cyclobutane, und auch die Spannungsenergien pro Ring sind für die Cubane und Cyclobutane sehr ähnlich.

S. Nagase*

Angew. Chem. 101 (1989) **340** ... 341

Spannungsarme Cuban-Analoga mit Si-, Ge-, Sn- und Pb-Gerüsten

Daß ein wachsender Kristall zwischen fast gleich großen Brom-Atomen und CH_3 -Gruppen unterscheiden kann, läßt sich lichtmikroskopisch leicht nachweisen. Lokale Doppelbrechung von leicht unreinen Kristallen spiegelt deren Wachstumsmechanismus wider. Für den Nachweis der Farbeffekte (blau/gelb) benötigt man lediglich ein Paar Polarisationsfilter und ein sensitives Violett-Filter. Dreht man es um 90°, zeigt z. B. ein von der Mitte gewachsener Kristall den rechts angedeuteten Farbwechsel.

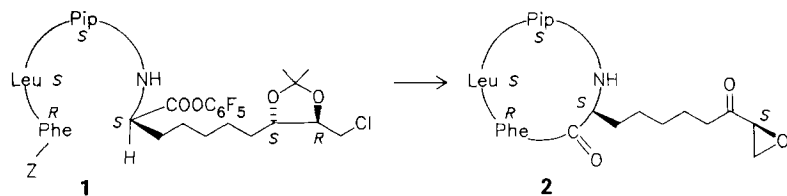


J. M. McBride*, S. B. Bertman

Angew. Chem. 101 (1989) **342** ... 344

Doppelbrechungsstudien zur molekularen Erkennung bei der Kristallisation langkettiger Diacylperoxide

Zu den in vitro wirkungsvollsten Cytostatica gehört das Cyclotetrapeptid WF-3161 **2**. – Nach stereoselektivem Aufbau des linearen Z-Tetrapeptid-pentafluorphenylesters **1** wird der Ring bei der katalytischen Hydrierung in 74% Ausbeute geschlossen. Umwandlung des Chlorketals in ein Epoxyketon vervollständigt die Synthese des Naturstoffs.



U. Schmidt*, U. Beutler,
A. Lieberknecht

Angew. Chem. 101 (1989) **344** ... 346

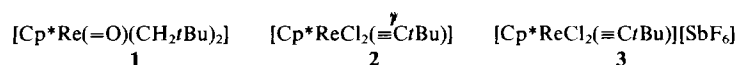
Totalsynthese des Antitumor-Antibiotikums WF-3161

Wegen der Vielfalt seiner Oxidationsstufen ermöglicht das Element Rhenium die Fixierung zahlreicher Ligandentypen in stabilen Komplexen. Durch die Synthese von $[\text{Cp}^*\text{ReClMe}_3]$ ist jetzt die Reihe der Re^{V} -Komplexe $[\text{Cp}^*\text{ReCl}_n\text{Me}_{4-n}]$ komplett. Der Neopentyl-Komplex **1** reagiert mit $\text{C}_5\text{H}_5\text{TiCl}_3$ zum paramagnetischen Carbin-Komplex **2**, der sich glatt zum diamagnetischen Komplex **3** oxidieren läßt. **2** und **3** sind die ersten π -Cyclopentadienyl-Carbinkomplexe mit hohen Oxidationsstufen des Rheniums (Re^{VI} bzw. Re^{VII}). $\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5(\text{CH}_3)_5$.

J. K. Felixberger, P. Kiprof,
E. Herdtweck, W. A. Herrmann*,
R. Jakobi, P. Gütlich*

Angew. Chem. 101 (1989) **346** ... 348

Alkyl- und Alkylidin-Komplexe des Rheniums



Die Carcinogenität aromatischer Amine ist seit 1895 bekannt. Welches Schicksal haben diese Verbindungen im Organismus? In vitro ließ sich das aus 4-Aminobiphenyl **1** erzeugte Hydroxylamin-Derivat jetzt erstmals in die kristalline Titelverbindung **2** umwandeln. **2** reagiert mit Desoxyguanosin zu den gleichen „Addukten“, die z. B. auch erhalten werden, wenn man **1** Hund- den verabreicht und die DNA anschließend enzymatisch spaltet (Aryl=4-Biphenyl).

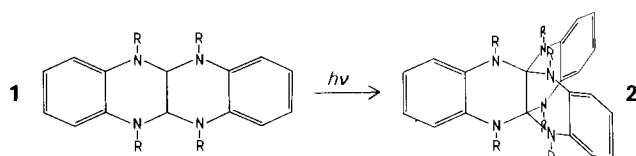


M. Famulok, F. Bosold, G. Boche*

Angew. Chem. 101 (1989) **349** ... 350

Synthese von *O*-Acetyl-*N*-(4-biphenyl)-hydroxylamin („*N*-Acetoxy-4-aminobiphenyl“), einem entscheidenden Metaboliten des carcinogenen 4-Aminobiphenyls, und seine Reaktion mit Desoxyguanosin

Das erste stabile Orthoamid der Oxalsäure mit dem Substitutionsmuster eines Hexaaminoethans ist **2**. Dieses [4.4.4]Propellan wurde durch Bestrahlung von **1** in Cyclohexan erhalten (R=CH₃).

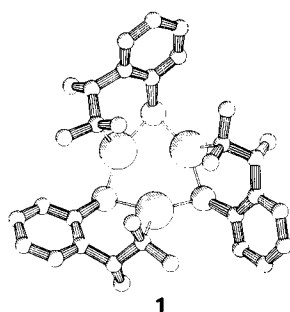


E. Tauer*, K.-H. Grellmann,
M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick

Angew. Chem. 101 (1989) **350** ... 351

Photochemische Bildung eines stabilen Oxalsäureorthoamids mit Propellanstruktur

Einen interessant gefalteten Cu₃S₃-Ring enthält die kronenetherartige Verbindung **1**: Die S₃-Seite ist „offen“, die Cu₃-Seite dagegen durch die organischen Gruppen abgeschirmt. Der chirale Ausgangsstoff 2-[(*R*)-1-(Dimethylamino)ethyl]thiophenol begünstigt die Entstehung des abgebildeten Diastereomers. **1** zeigt intensive (grünliche) Tribolumineszenz.

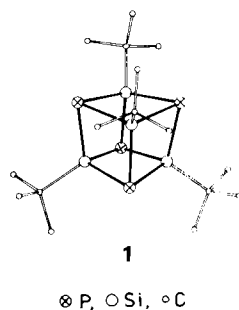


D. M. Knotter, G. van Koten*,
H. L. van Maanen, D. M. Grove,
A. L. Spek

Angew. Chem. 101 (1989) **351** ... 352

Ein neuartiges, trimeres, chirales Kupfer(1)-thiophenolat mit intramolekularer Koordination

Einen „Würfel“ aus vier P- und vier Si-Atomen enthält die Titelverbindung **1**. Dieses erste Silaphosphacuban entsteht als Folgeprodukt bei der Reaktion von *t*BuSiCl₃ mit LiAl(PH₂)₄. Wahrscheinlich wird **1** durch intermolekulare Kondensation von funktionalisierten Si-P-Vierringen gebildet, die als Zwischenstufen ³¹P-NMR-spektroskopisch nachweisbar sind. Der Si₄P₄-Cubus ist mit Bindungswinkeln am Silicium von 102° und am Phosphor von 77° stark verzerrt.

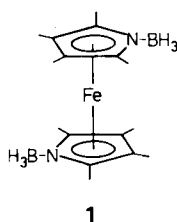


M. Baudler*, G. Scholz, K.-F. Tebbe,
M. Fehér

Angew. Chem. 101 (1989) **352** ... 354

(*t*BuSiP)₄ – das erste Silaphosphacuban

Eine azentrische Koordination des Trihydro(tetramethylpyrrolyl)borato-Liganden in **1** wird durch das „kleine“ Stickstoffatom bewirkt. **1** ist wie das isostere Decamethylferrocen durch Verschiebung und Verdrehung der C₅-Achsen im Kristall fehlgeordnet. Der neuartige Ligand von **1** ließ sich am Fe-Zentrum des analogen „borfreien“ Komplexes mit Me₂S·BH₃ aufbauen.

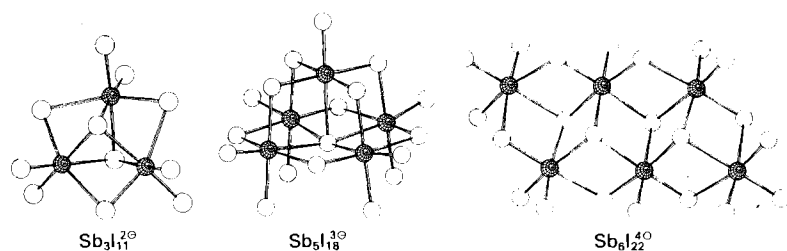


N. Kuhn*, E.-M. Horn, R. Boese*,
N. Augart

Angew. Chem. 101 (1989) **354** ... 355

(C₄Me₄NBH₃)₂Fe – ein zu Decamethylferrocen isosterer Metallkomplex mit charakteristischer Metallocen-Fehlordnung

Eine enorme Anpassungsfähigkeit an die „räumlichen Bedürfnisse“ des Kations im Kristall kennzeichnet die Iodoantimonate(III). Dies wird durch die Synthese der Salze $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]_2[\text{Sb}_3\text{I}_{11}]$, $[\text{Me}_4\text{N}]_3[\text{Sb}_5\text{I}_{18}]$ und $[\text{Cp}_2\text{Fe}]_4[\text{Sb}_6\text{I}_{22}]$ aus SbI_3 und dem jeweiligen Iodid belegt.

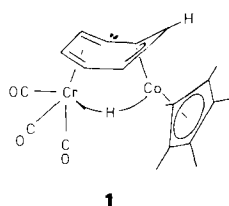


S. Pohl*, R. Lotz, W. Saak,
D. Haase

Angew. Chem. 101 (1989) **355** ... 357

Strukturelle Vielfalt bei Iodoantimonaten; die Anionen $\text{Sb}_3\text{I}_{11}^{2-}$, $\text{Sb}_5\text{I}_{18}^{3-}$ und $\text{Sb}_6\text{I}_{22}^{4-}$

Bereits bei 200 K eingefroren ist die Rotation des C_7H_7 -Brückenliganden von **1** auf der NMR-Zeitskala. Damit ist **1** der erste *syn*- μ -Cycloheptatrienyl-Komplex, bei dem dies beobachtet wurde. Zugleich enthält **1** die erste strukturanalytisch untersuchte CrHCo -Brücke. Sie ist durch einen Winkel von 127° und Bindungslängen von 1.69 und 1.54 Å gekennzeichnet.

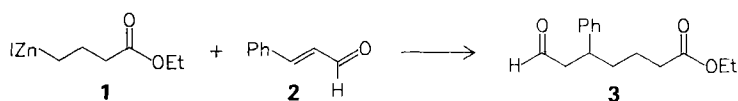


H. Wadepohl*, W. Galm, H. Pritzkow

Angew. Chem. 101 (1989) **357** ... 358

Synthese und Struktur eines zweikernigen, *syn*-koordinierten μ -Cycloheptatrienyl(hydrido)komplexes mit gehinderter C_7H_7 -Rotation

Ausschließlich 1,4-Addition wird bei den Umsetzungen von β -, γ -, δ - und ϵ -(Iodzinca)estern, -nitrilen und - α -aminosäuren mit α,β -ungesättigten Aldehyden, Ketonen und Estern in Gegenwart von HMPA, CuCN und Me_3SiCl beobachtet. Dies erweitert den Anwendungsbereich der Michael-Addition auf Carbanionen, deren Ladungszentrum mehr als zwei Kohlenstoffatome von einem elektrophilen Substituenten entfernt ist. So entsteht aus **1** und dem Aldehyd **2** in 94% Ausbeute der ω -Formylcarbonsäureester **3**.

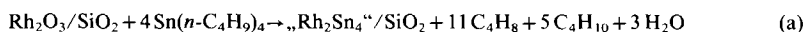


Y. Tamaru*, H. Tanigawa,
T. Yamamoto, Z. Yoshida*

Angew. Chem. 101 (1989) **358** ... 361

Kupfer(I)-unterstützte Michael-Additionen von Organozinkverbindungen aus Estern, Nitrilen und α -Aminosäuren

Eine Kooperation benachbarter Rhodiumatome bei der Katalyse unterbindet der Einbau von Zinnatomen in die Oberfläche eines SiO_2 -fixierten Rhodiumkatalysators gemäß (a). Dies zeigt sich beispielsweise im IR-spektroskopisch nachgewiesenen Fehlen verbrückender CO-Liganden nach der Chemisorption von CO auf diesem $\text{Rh}/\text{Sn}/\text{SiO}_2$ -Katalysator und führt zu einer Erhöhung der Selektivität bei der Hydrierung von Ethylacetat: Der Anteil an Ethanol nimmt von 57.2 (Sn/Rh=0/1) auf 97.2% (Sn/Rh=1.7/1) zu. Zugleich steigt der Umsatz an Ethylacetat von 1.32 auf 4.66%.

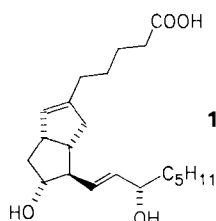


A. El Mansour, J. P. Candy*,
J. P. Bournonville, O. A. Ferretti,
J.-M. Basset*

Angew. Chem. 101 (1989) **361** ... 363

Selektive Hydrierung von Estern zu Alkoholen mit einem aus Rh_2O_3 , $\text{Sn}(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4$ und SiO_2 erhaltenen Katalysator aufgrund isolierter aktiver Zentren

Potente und chemisch stabile Analoga des Hämostaseregulators Prostacyclin sind die Isocarbacycline, z. B. **1**, für deren biologische Aktivität die Struktur der Seitenketten ganz wesentlich ist. Schlüsselschritte neuer enantioselektiver Synthesen von Verbindungen des Typs **1** sind die radikalische Cyclisierung zum Bicyclo[3.3.0]octan-Gerüst und γ -Substitutionen zur Anbindung von „oberen“ Seitenketten unter Einführung der endocyclischen Doppelbindung.



H. Hemmerle, H.-J. Gais*

Angew. Chem. 101 (1989) **363** ... 365

Flexible Synthesen optisch aktiver Isocarbacycline

* Korrespondenzautor

Neue Bücher

Römpfs Chemielexikon

O.-A. Neumüller

Gene. Lehrbuch der molekularen Genetik

B. Lewin

Kinetics of Electrochemical Metal Dissolution

L. Kiss

Organometallic Chemistry

J. S. Thayer

Thermische Trennverfahren. Grundlagen, Auslegung, Apparate

K. Sattler

Organolithium Methods

B. J. Wakefield

L. Jaenicke

Angew. Chem. 101 (1989) **365**

W. Freist

Angew. Chem. 101 (1989) **366**

R. Feser

Angew. Chem. 101 (1989) **367**

P. Braunstein

Angew. Chem. 101 (1989) **369**

G. Prauser

Angew. Chem. 101 (1989) **369**

H.-U. Reißig

Angew. Chem. 101 (1989) **370**

Neue Geräte und Chemikalien A-82**Bezugsquellen A-93**

Englische Fassungen aller Aufsätze und Zuschriften dieses Heftes erscheinen in der März-Ausgabe der *Angewandten Chemie International Edition in English*. Entsprechende Seitenzahlen können einer Konkordanz im April-Heft der *Angewandten Chemie* entnommen werden.

Advanced Materials

European Materials Societies

R. Lallement

Angew. Chem. 101 (1989) **371****Advanced Zeolite Materials Science**

G. A. Ozin, A. Kuperman,

A. Stein

Angew. Chem. 101 (1989) **373****Research News****Symmetry Reduction in Solid Solutions: A New Method for Materials Design**

J. M. McBride

Angew. Chem. 101 (1989) **391****Ferroelectricity and Superconductivity**

H. Büttner,

A. Bussmann-Holder

Angew. Chem. 101 (1989) **393****Book Reviews***Angew. Chem.* 101 (1989) **395****Conference Calendar***Angew. Chem.* 101 (1989) **402**

In den nächsten Heften werden unter anderem folgende Aufsätze erscheinen:

H. Dürr

Perspektiven auf dem Gebiet der Photochromie

M. H. Chisholm et al.

Alkoxid-Cluster von Molybdän und Wolfram als Template in der Organometallchemie

G. Erker

Carbenkomplexe und verwandte Verbindungen mit Metallocenen des Titans, Zirkoniums und Hafniums

M. G. Peter

Chemische Modifikation von Biopolymeren durch Chinone und Chironmethide

M. Quack

Struktur und Dynamik chiraler Moleküle

M. Mutter et al.

Ein chemischer Weg zu neuen Proteinen – Templat-assoziierte synthetische Proteine (TASP)

J. W. Engels et al.

Gensynthese

H.-G. Lintz et al.

Feste Ionenleiter in der Heterogenen Katalyse

C. J. Sih et al.

Generelle Aspekte und Optimierung der enantioselektiven Biokatalyse in organischen Solventien am Beispiel Lipase-katalysierter Reaktionen

R. Zahradnik et al.

Auf der Suche nach tieffarbig organischen Verbindungen

ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

Kuratorium:

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

Chefredakteur: Peter Göltz

Redakteurinnen: Gerlinde Kruse, Ulrike Quabeck,
Elisabeth Weber

Redaktionsassistentin: Eva Schweikart

Redaktion:

Postfach 10 11 61, D-6940 Weinheim
Tel. (06201) 6023 15
Telex 465 516 vchwh d
Telefax (06201) 6023 28

Anzeigenabteilung:

Postfach 10 11 61, D-6940 Weinheim
Tel. (06201) 6061 31
Telex 467 155 vchwh d
Telefax (06201) 6061 84

Verlag:

VCH Verlagsgesellschaft
Postfach 10 11 61, D-6940 Weinheim
Tel. (06201) 602-0
Telex 465 516 vchwh d
Telefax (06201) 6023 28

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 5 101011 104 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.