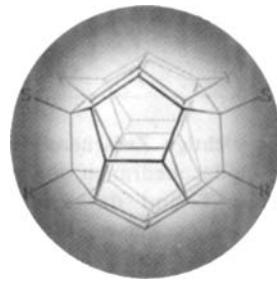


# ANGEWANDTE CHEMIE

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 Dodecahedrana. 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

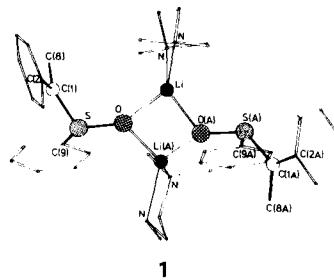
**Fraktale, chaotische Bewegung, Quasikristalle und Knotentheorie**, das sind die Stichworte für Ansätze zur theoretischen Behandlung chemischer Probleme, die sich neben der algebraischen Quantenmechanik etabliert haben. Sie eignen sich beispielsweise zur Beschreibung der Phasenübergänge in verdünnten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



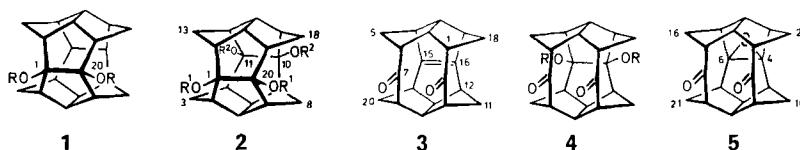
G. Boche\*

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

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

## 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 Bissecoc-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.

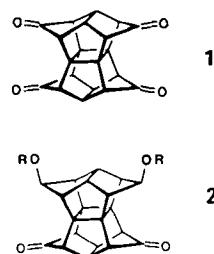


G. Lutz, D. Hunkler,  
G. Rihs, H. Prinzbach\*

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 Tetraketon **1** und das Dimethoxydiketon **2**, R=CH<sub>3</sub>, erweisen, die vielstufig in guter Ausbeute aus 7-*tert*-Butoxynorbornadien und Tetrachlorcyclopentadienondimethylketal hergestellt werden können. Nach Kraftfeldrechnungen sollten die vier sp<sup>2</sup>-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-tetrasubstituierter [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.

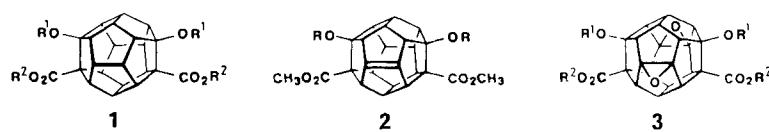


R. Pinkos, G. Rihs, H. Prinzbach\*

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 Syntheseplanung waren MM2-Kraftfeldrechnungen.

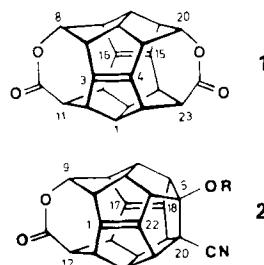


J.-P. Melder, R. Pinkos,  
H. Fritz, H. Prinzbach\*

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  $\pi/\pi^*$ -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 Pagodan-Route zu Dodecahedranen: mehrfach funktionalisierte homologe Dodecahedrane und Dodecahedrene

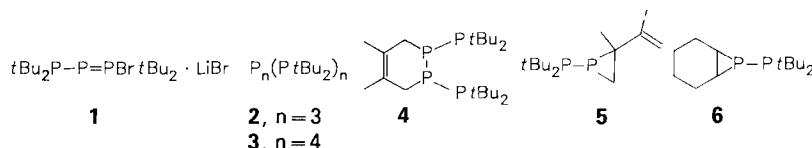
Es gibt keinen Hinweis darauf, daß auch nur ein Dihalogenid eines Elementes der ersten Übergangsreihe nichtlinear wäre. Dieser Schluß wird aus der Tatsache gezogen, daß früher „nichtlinearem“  $TiF_2$  zugeordnete IR-Banden definitiv von trigonal-planarem  $TiF_3$  herrühren. Die früheren Matrixisolationsstudien, aus denen auf ein  $120^\circ$ - $TiF_2$  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?  $v_3$  von  $TiF_4$  und  $TiF_3$  sowie ihre Bedeutung für die Struktur von  $TiF_2$

Deutliche Hinweise auf das Auftreten des Diphosphandiyls  $tBu_2P-\ddot{P}$  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**.

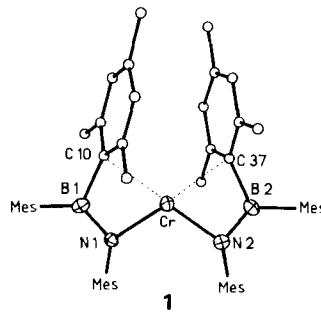


G. Fritz\*, T. Vaahs,  
H. Fleischer, E. Matern

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

$tBu_2P-P=PBr tBu_2 \cdot LiBr$  und die Bildung von  $tBu_2P-\ddot{P}$

Überraschend unterschiedlich sind die Strukturen der beiden Titelkomplexe: Der Chromkomplex **1** hat eine gewinkelte (ca.  $112^\circ$ ) und der Nickelkomplex eine nahezu lineare N-M-N-Anordnung (ca.  $168^\circ$ ). Herstellen lassen sich die beiden Komplexe aus  $LiNMesBMes_2$  und  $[CrCl_2(THF)]$  bzw.  $NiBr_2 \cdot 5/3$  THF. Die gewinkelte Anordnung in **1** ist vermutlich auf eine Erweiterung der Cr-Koordination durch Cr-C-Kontakte zurückzuführen. Mes = 2,4,6-Trimethylphenyl.

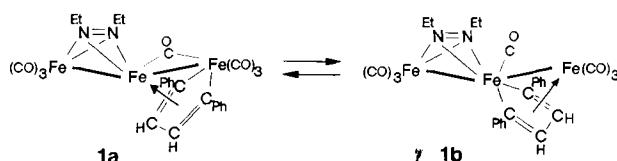


R. A. Bartlett, H. Chen, P. P. Power\*

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

$[M(NMesBMes_2)_2]$  ( $M = Cr, Ni$ ), 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  $Fe(CO)_3(N_2Et_2)$  zu einem Elektronendichteausgleich in der Ferrol-Einheit führt, der das Umklappen des Butadienyl-Liganden erleichtert.

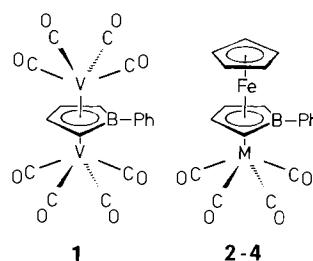


M. Tasi, A. K. Powell,  
H. Vahrenkamp\*

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

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

**Starke  $\sigma$ -Donor- $\pi$ -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).

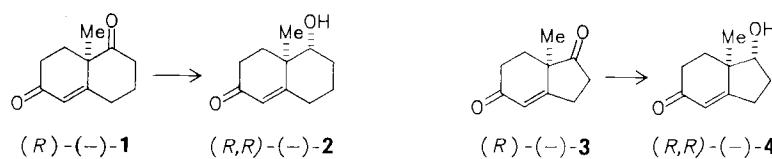


G. E. Herberich\*, I. Hausmann,  
N. Klaff

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  $\text{NaBH}_4$  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.

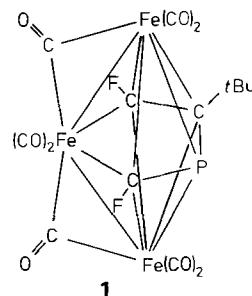


F. Toda\*, K. Kiyoshige,  
M. Yagi

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

Festkörperreduktion von Ketonen mit  $\text{NaBH}_4$

**Der pentagonal-bipyramidale *clos*-Cluster **1**** ist das Produkt der Reaktion von  $t\text{Bu}-\text{C}\equiv\text{P}$  mit  $[\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3-\text{CF})_2]$ . **1** enthält eine fast perfekt planare Phosphaferracyclopentadien-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.

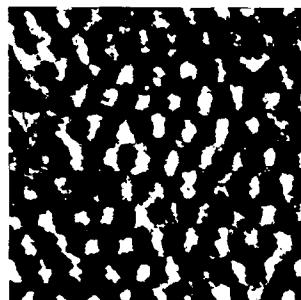


D. Lentz\*, H. Michael

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

Aufbau einer Phosphaferracyclopentadien-Einheit durch Kupplung eines Phosphaalkins an zwei Fluormethylidin-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)triphenylenediol und Hexadecandisäure.

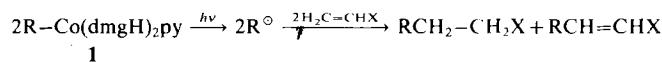


I. G. Voigt-Martin\*, H. Durst,  
V. Brzezinski, H. Krug,  
W. Kreuder, H. Ringsdorf

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  $\text{B}_{12}$  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  $\text{B}_{12}$  katalysiert werden. Bisher war man der Ansicht, daß die so erzeugten Radikale noch in enger Wechselwirkung mit dem Cobaltkomplex stehen ( $\text{dmgH}_2 = 2,3\text{-Butandiondioxim}$ , py = 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-<sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie ermittelten  $T_{1\text{H}}$ -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<sub>4</sub>-Phase war konformativ am wenigsten beweglich (kleinstes  $T_{1\text{H}}$ , 44.4 ms für das Methyl-C) und wies die längsten Retentionszeiten auf.

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

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

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

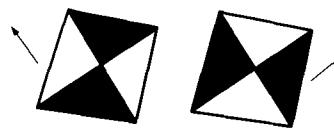
**Weitgehend spannungsfreie viergliedrige Ringe** bilden die höheren Kohlenstoffhomologen Silicium, Germanium, Zinn und Blei. Dies ergaben ab-initio-Berechnungen der entsprechenden Heterocubane, -prismane und -tetrahedrane. Während bei Kohlenstoff das Cubangerüst die stärkste Spannung aufweist, ist es bei den übrigen vier Elementen immer das am wenigsten gespannte Gerüst. So ist die Spannungsenergie von Perplumbacuban ca. 100 kcal mol<sup>-1</sup> 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<sub>3</sub>-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

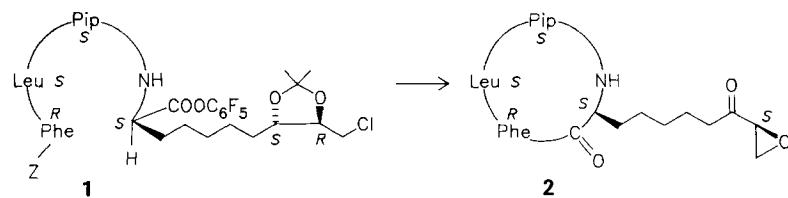
Doppelbrechungsstudien zur molekularen Erkennung bei der Kristallisation langkettiger Diacylperoxide

**Zu den in vitro wirkungsvollsten Cytostatica** gehört das Cyclotetrapeptid WF-3161 **2**. – Nach stereoselektivem Aufbau des linearen Z-Tetrapeptid-pentafluorophenylesters **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

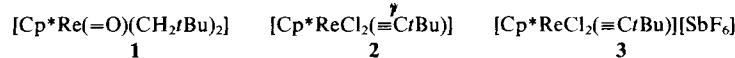


Wegen der Vielfalt seiner Oxidationsstufen ermöglicht das Element Rhenium die Fixierung zahlreicher Ligandentypen in stabilen Komplexen. Durch die Synthese von [Cp\*ReClMe<sub>3</sub>] ist jetzt die Reihe der Re<sup>V</sup>-Komplexe [Cp\*ReCl<sub>n</sub>Me<sub>4-n</sub>] komplett. Der Neopentyl-Komplex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

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** Hunden verabreicht und die DNA anschließend enzymatisch spaltet (Aryl=4-Biphenyl).

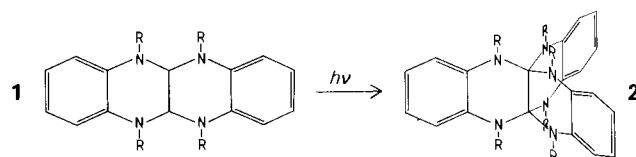


M. Famulok, F. Bosold, G. Boche\*

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=CH<sub>3</sub>).**

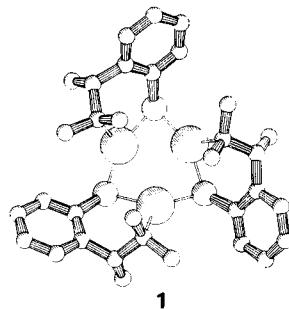


E. Tauer\*, K.-H. Grellmann, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick

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

Photochemische Bildung eines stabilen Oxalsäureorthoamids mit Propellanstruktur

Einen interessant gefalteten Cu<sub>3</sub>S<sub>3</sub>-Ring enthält die kronenetherartige Verbindung **1**: Die S<sub>3</sub>-Seite ist „offen“, die Cu<sub>3</sub>-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) Triolumineszenz.

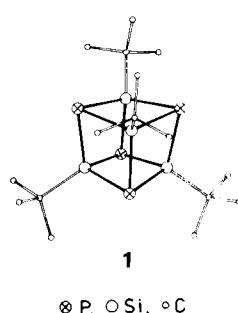


D. M. Knott, G. van Koten\*, H. L. van Maanen, D. M. Grove, A. L. Spek

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

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

Einen „Würfel“ aus vier P- und vier Si-Atomen enthält die Titelverbindung **1**. Dieses erste Silaphosphacuban entsteht als ein Folgeprodukt bei der Reaktion von *t*BuSiCl<sub>3</sub> mit LiAl(PH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>. Wahrscheinlich wird **1** durch intermolekulare Kondensation von funktionalisierten Si-P-Vierringen gebildet, die als Zwischenstufen <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch nachweisbar sind. Der Si<sub>4</sub>P<sub>4</sub>-Cubus ist mit Bindungswinkel am Silicium von 102° und am Phosphor von 77° stark verzerrt.

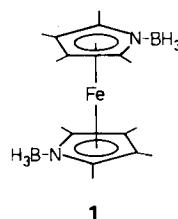


M. Baudler\*, G. Scholz, K.-F. Tebbe, M. Fehér

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

(*t*BuSiP)<sub>4</sub> – 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 C<sub>5</sub>-Achsen im Kristall fehlgeordnet. Der neuartige Ligand von **1** ließ sich am Fe-Zentrum des analogen „borfreien“ Komplexes mit Me<sub>2</sub>S·BH<sub>3</sub> aufspauen.

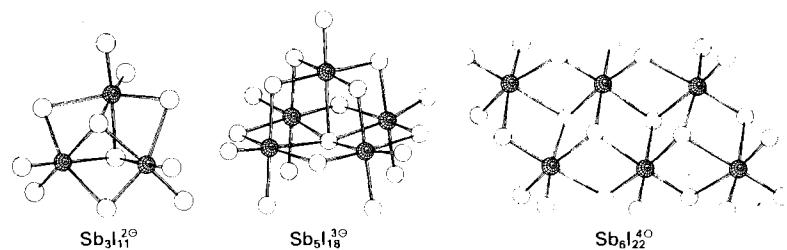


N. Kuhn\*, E.-M. Horn, R. Boese\*, N. Augart

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

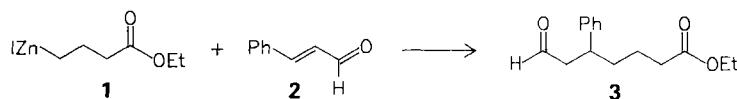
(C<sub>4</sub>Me<sub>4</sub>NBH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Fe – ein zu Decamethylferrocen isosterer Metallkomplex mit charakteristischer Metallocen-Fehlordnung

**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  $\text{SbI}_3$  und dem jeweiligen Iodid belegt.



**Bereits bei 200 K eingefroren** ist die Rotation des  $\text{C}_7\text{H}_7$ -Brückenliganden von **1** auf der NMR-Zeitskala. Damit ist **1** der erste *syn*- $\mu$ -Cycloheptatrienyl-Komplex, bei dem dies beobachtet wurde. Zugleich enthält **1** die erste strukturanalytisch untersuchte  $\text{CrHCo}$ -Brücke. Sie ist durch einen Winkel von  $127^\circ$  und Bindungslängen von 1.69 und 1.54 Å gekennzeichnet.

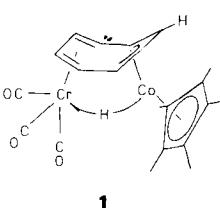
**Ausschließlich 1,4-Addition** wird bei den Umsetzungen von  $\beta$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ - und  $\varepsilon$ - (Iodzinca)estern, -nitrilen und - $\alpha$ -aminoäuren mit  $\alpha$ , $\beta$ -ungesättigten Aldehyden, Ketonen und Estern in Gegenwart von HMPA, CuCN und  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  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  $\omega$ -Formylcarbonsäureester **3**.



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



**Potente und chemisch stabile Analoga des Hämostase-Regulators 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  $\gamma$ -Substitutionen zur Anbindung von „oben“ Seitenketten unter Einführung der endocyclischen Doppelbindung.



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  $\text{Sb}_6\text{I}_{22}^{4-}$

H. Wadebold\*, W. Galm, H. Pritzkow

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

Synthese und Struktur eines zweikernigen, *syn*-koordinierten  $\mu$ -Cycloheptatrienyl(hydrido)komplexes mit gehinderter  $\text{C}_7\text{H}_7$ -Rotation

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  $\alpha$ -Aminosäuren

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

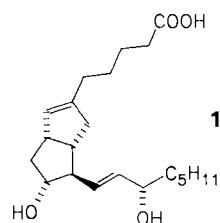
Angew. Chem. 101 (1989) **361** ...363

Selektive Hydrierung von Estern zu Alkoholen mit einem aus  $\text{Rh}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sn}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4$  und  $\text{SiO}_2$  erhaltenen Katalysator aufgrund isolierter aktiver Zentren

H. Hemmerle, H.-J. Gais\*

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

Flexible Synthesen optisch aktiver Isocarbacycline



\* Korrespondenzautor

---

## Neue Bücher

---

|   |  |
|---|--|
| <b>Römpps Chemielexikon</b><br>O.-A. Neumüller                                  | L. Jaenicke<br><i>Angew. Chem. 101</i> (1989) <b>365</b>   |
| <b>Gene. Lehrbuch der molekularen Genetik</b><br>B. Lewin                       | W. Freist<br><i>Angew. Chem. 101</i> (1989) <b>366</b>     |
| <b>Kinetics of Electrochemical Metal Dissolution</b><br>L. Kiss                 | R. Feser<br><i>Angew. Chem. 101</i> (1989) <b>367</b>      |
| <b>Organometallic Chemistry</b><br>J. S. Thayer                                 | P. Braunstein<br><i>Angew. Chem. 101</i> (1989) <b>369</b> |
| <b>Thermische Trennverfahren. Grundlagen, Auslegung, Apparate</b><br>K. Sattler | G. Prauser<br><i>Angew. Chem. 101</i> (1989) <b>369</b>    |
| <b>Organolithium Methods</b><br>B. J. Wakefield                                 | H.-U. Reißig<br><i>Angew. Chem. 101</i> (1989) <b>370</b>  |

---

## 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

---

|   |   |
|---|---|
| <b>European Materials Societies</b>   | R. Lallement<br><i>Angew. Chem. 101</i> (1989) <b>371</b>                         |
| <b>Advanced Zeolite Materials Science</b>                                       | G. A. Ozin, A. Kuperman,<br>A. Stein<br><i>Angew. Chem. 101</i> (1989) <b>373</b> |
| <b>Research News</b>  |   |
| <b>Symmetry Reduction in Solid Solutions: A New Method for Materials Design</b> | J. M. McBride<br><i>Angew. Chem. 101</i> (1989) <b>391</b>                        |
| <b>Ferroelectricity and Superconductivity</b>                                   | H. Büttner,<br>A. Bussmann-Holder<br><i>Angew. Chem. 101</i> (1989) <b>393</b>    |
| <b>Book Reviews</b>   | <i>Angew. Chem. 101</i> (1989) <b>395</b>   |
| <b>Conference Calendar</b>  | <i>Angew. Chem. 101</i> (1989) <b>402</b>   |

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, Zirconiums und Hafniums

**M. G. Peter**  
Chemische Modifikation von Biopolymeren durch Chinone und Chinonmethide

**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. Zahradník et al.**  
Auf der Suche nach tieffarbigen organischen Verbindungen

# 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 465 516 vchwh d  
Telefax (06201) 602328

**Anzeigenabteilung:**

Postfach 101161, D-6940 Weinheim  
Tel. (06201) 606131  
Telex 467 155 vchwh d  
Telefax (06201) 606184

**Verlag:**

VCH Verlagsgesellschaft  
Postfach 101161, D-6940 Weinheim  
Tel. (06201) 602-0  
Telex 465 516 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.