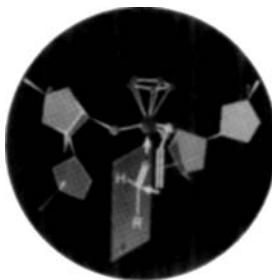


ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

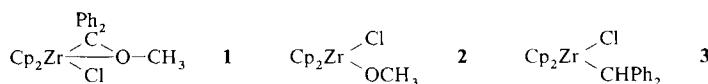
101 (1989) 4

Das Titelbild zeigt den hypothetischen Übergangszustand einer neuen, hochstereoselektiven Addition von Allyl- oder Ester-Enolat-Gruppen an die *re*-Seite von Aldehyden. Diese Reaktionen werden durch Cyclopentadienyl-titan(IV)-Komplexe mit zwei gleichen, einfach gebundenen Kohlenhydrat-Liganden und einer übertragbaren Gruppe ermöglicht. Als erstaunlich effizienter chiraler Hilfsstoff hat sich die billige 1,2:5,6-Di-*O*-isopropyliden- α -D-glucofuranose erwiesen. Die Zucker-Reste sind in der Konformation gezeichnet, die für den entsprechenden CpTiCl-Komplex durch Röntgenstrukturanalyse und NMR-Messungen ermittelt wurde. Für den Übergangszustand wurde jedoch die „Klavierstuhl“-Anordnung der Titan-Liganden in Richtung trigonale Bipyramide umgeformt. Obwohl mit diesem Modell die hohe enantiofaciale Differenzierung dieser Reagentien weder erklärt noch visualisiert werden soll, scheinen die unterschiedlichen Konformationen der enantiotopen Glucose-Liganden sowie die durch den Cyclopentadienyl-Ring bedingte Stabilität der Komplexe die hohe Induktion zu verursachen. Wie nach diesem Prinzip Homoallylkohole, β -Hydroxsäuren und *threo*- β -Hydroxy- α -aminosäuren synthetisiert werden können, berichten *R. Duthaler et al.* in vier Zuschriften auf Seite 488 ff.

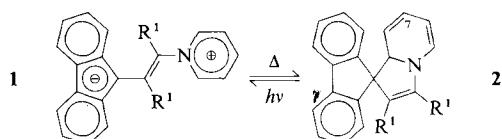


Aufsätze

Eine Erweiterung des Struktur- und Reaktivitätsspektrums von Carbenkomplexen erreicht man mit Carbenmetall-Fragmenten, die zugleich Teil eines gewinkelten Titan-, Zircon- oder Hafnocens sind. Dieser Beitrag stellt Synthesen und Eigenschaften einer Reihe von Metallocarben-Komplexen, Metallaoxiranen und Carbenkomplex-Analoga mit Titan-, Zircon- und Hafnocen-Teilstruktur vor. Die Alkylidengruppe der Oxirane kann thermisch zu Ethylenen verknüpft werden (z. B. $\text{Ph}_2\text{C} = \text{CPh}_2$ aus **1**) oder in die M-H-Bindung von Metallhydriden inseriert werden (so erhält man aus **1** und $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{H})\text{Cl}]$ die Komplexe **2** und **3**).



Der lichtinduzierte Farbwechsel chemischer Verbindungen, die Photochromie, ist ein Gebiet hoher Aktualität. Bei organischen Verbindungen beruht das photochrome Verhalten vorzugsweise auf *cis-trans*-Isomerisierungen und pericyclischen Reaktionen sowie Tautomerisierungs- und Dissoziationsprozessen. Vielversprechende neue Systeme mit hoher Variationsbreite sind (substituierte) Spiro[fluorendihydroindolizine] wie **2** und ihre Di- und Triaza-Analoga, die durch Cyclisierung aus **1** (und Analoga) entstehen.



G. Erker*

Angew. Chem. 101 (1989) 411 ... 426

Metallocen-Carbenkomplexe und verwandte Verbindungen des Titans, Zirkoniums und Hafniums

H. Dürr*

Angew. Chem. 101 (1989) 427 ... 445

Perspektiven auf dem Gebiet der Photochromie: 1,5-Elektrocyclisierung von heteroanalogen Pentadienyl-Anionen als Basis eines neuartigen Systems

Obwohl oft verblüffend ähnlich in der Substratbindung, sind Alkoxidcluster der frühen und Carbonylcluster der späten Übergangsmetalle in manchen Punkten signifikant verschieden. Alkoxidliganden stabilisieren hohe, Carbonylliganden dagegen niedrige Oxidationsstufen; die Carbonylcluster sind im allgemeinen elektronisch abgesättigt, die Alkoxidcluster aber nicht, so daß bei ihnen keine photochemische oder thermische Aktivierung vor einer Substrataufnahme nötig ist; sterische Faktoren lassen sich bei Alkoxidclustern durch die Liganden selbst, bei Carbonylclustern nur durch Hilfsliganden variieren. Belege für diese Unterschiede liefert der Vergleich der Reaktivitäten von Alkinen und Ethylen gegenüber Mo- und W-Alkoxidclustern und Carbonylclustern.

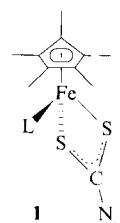
M. H. Chisholm*, D. L. Clark,
M. J. Hampden-Smith, D. M. Hoffman

Angew. Chem. 101 (1989) 446 ... 458

Organometallchemie mit Molybdän- und Wolframalkoxidclustern; Vergleich mit Carbonylclustern der späten Übergangsmetalle

Zuschriften

^oSC(S)NMe_2 hat gute Elektronenreservoir-Eigenschaften. Dies belegt die leichte gegenseitige Umwandelbarkeit der 17e- und 18e-Komplexe **1⁺** bzw. **1** ($L = \text{CO}$, MeCN , Me_2CO , CH_2Cl_2) sowie die Reaktion von **1⁺**, $L = \text{CO}$, mit $\text{NaSC(S)NMe}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ unter Wasserreduktion zum symmetrischen Komplex **1**, $L = \text{SC(S)NMe}_2$.

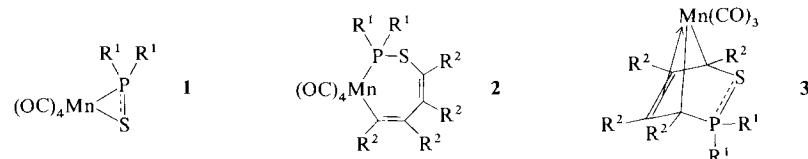


M.-H. Desbois, D. Astruc*

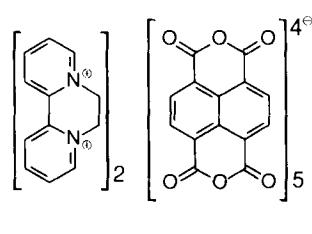
Angew. Chem. 101 (1989) 459 ... 460

Pentamethylcyclopentadienyl(dithiocarbamato)eisenkomplexe mit 17 bis 19 Elektronen; die Bildung eines $\text{Cp}^*\text{Fe}^{\text{IV}}$ -Komplexes

Ein Thiaphosphamettallacyclopropan und ein Thiaphosphamettallacycloheptadien sind die neuen für das Verständnis des Mechanismus der Cyclocotrimerisierung von Thioxophosphor(v)-Kationen und Alkinen wichtigen Verbindungen. Sie wurden durch Verwendung eines sperrigen Substituenten R am Phosphoratom zugänglich. Die Verbindungen **2** entstehen aus dem Metallacyclopropan **1** und Methyl- oder Ethylacetylenedicarboxylat in Hexan. Beim Erhitzen in THF gehen sie unter CO-Abspaltung in die bekannten Metallabicycloheptadiene **3** über. $R^1 = \text{Cyclohexyl}$; $R^2 = \text{CO}_2\text{Me}$, CO_2Et .



Auf der Suche nach neuen organischen Leitern wurde mit Radikalionensalzen von Naphthalintetracarbonsäuredianhydrid und -diimiden eine neue, breit varierbare Substanzklasse gefunden. Die Röntgenstrukturanalyse des Komplexes **1** (Einkristall-Leitfähigkeit $\sigma_{20^\circ\text{C}} = 10 \text{ S cm}^{-1}$) ergab die für eindimensionale Leiter charakteristische Stapelung der anionischen Einheiten.

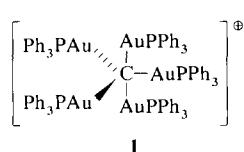


G. Heywang*, L. Born, H.-G. Fitzky,
T. Hassel, J. Hocker, H.-K. Müller,
B. Pittel, S. Roth

Angew. Chem. 101 (1989) 462 ... 464

Radikalionensalze von Naphthalintetracarbonsäure-Derivaten – eine neue Klasse elektrisch leitfähiger Verbindungen

Eine Au-C-Bindungsordnung von 0.8 kennzeichnet das Pentaauriomethyl-Kation **1**, so daß das zentrale Kohlenstoffatom *nicht* als hypervalent bezeichnet werden kann. **1** entsteht durch Umsetzung von $\text{CH}_2[\text{B}(\text{OMe})_2]_2$ mit $[\text{Ph}_3\text{PAuCl}]$ in Gegenwart von CsF als BF_4^- -Salz in 84% Ausbeute. Die trigonal-bipyramidal Koordination des Kohlenstoffzentrums ist leicht verzerrt, wofür der Energiegewinn durch Symmetrierniedrigung genauso Ursache sein kann wie Ligand-Ligand-Abstößungen oder Packungseffekte.

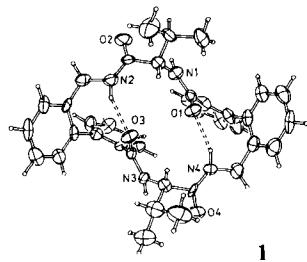


F. Scherbaum, A. Grohmann, G. Müller,
H. Schmidbaur*

Angew. Chem. 101 (1989) 464 ... 466

Synthese, Struktur und Diskussion der Bindungsverhältnisse des Kations $\{(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PAu}\}_5\text{Cl}^{\oplus}$

Gleiche Konformation im Kristall und in Chloroform (NMR-Daten) hat das biphenylhaltige Cyclopeptid **1**, dessen Biphenyleinheiten *S,S*-konfiguriert sind. Es kann chromatographisch von den bei der Synthese ebenfalls entstehenden Atropisomeren (*R,S*) und (*R,R*) getrennt werden. Die Konformation von **1** wird durch zwei Wasserstoffbrücken zwischen den kurzen Peptidketten stabilisiert.

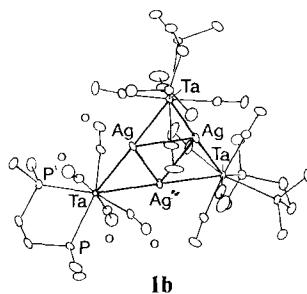


V. Brandmeier, M. Feigel*, M. Bremer

Angew. Chem. 101 (1989) **466** ... 468

2'-Aminomethylbiphenyl-2-carbonsäure als Bestandteil eines Cyclopeptids; Struktur im Kristall und Konformation in Lösung

Nahezu gleichseitige ineinander einbeschriebene Dreiecke aus den Atomen der beiden Metallsorten kennzeichnen die Strukturen von **1**, deren Zentralteil damit der (111)-Ebene einer dichtgepackten Metallstruktur stark ähnelt. **1a** und **1b** sind die ersten strukturell charakterisierten Nb⁰- bzw. Ta⁰-Cluster ohne Brückenliganden (dmpe = Me₂PCH₂CH₂PM₂) [AgM(CO)₄ (dmpe)]₃ **1a** M = Nb, **1b** M = Ta

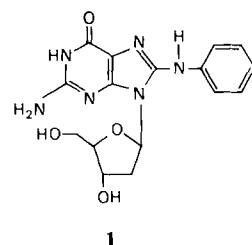


F. Calderazzo*, G. Pampaloni, U. Englert, J. Strähle

Angew. Chem. 101 (1989) **469** ... 470

Stabilisierung von Niob(0) und Tantal(0) in Heterometallclustern, die Silberatome enthalten

Die in-vitro-Synthese des Anilin-Desoxyguanosin-Adduktes **1** gelang sowohl mit reinem Desoxyguanosin als auch mit DNA. Verwendet wurde dazu *N*-Acetoxyanilin, ein potentieller Metabolit und möglicherweise das entscheidende Carcinogen von Anilin. Es wurde aus Phenylhydroxylamin und AcCN synthetisiert und reagierte mit Desoxyguanosin in 6% Ausbeute zu **1**.

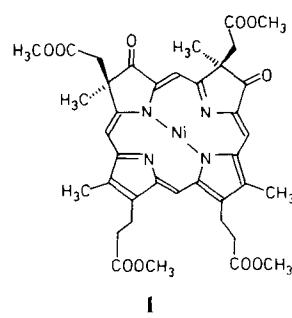


M. Famulok, G. Boche*

Angew. Chem. 101 (1989) **470** ... 471

N-(Desoxyguanosin-8-yl)anilin aus der in-vitro-Umsetzung von *N*-Acetoxyanilin mit Desoxyguanosin und DNA

Der in beliebigen Mengen aus Schlachthofabfällen verfügbare Hämatoporphyrindimethyl-ester lässt sich in einer überraschend einfachen Reaktionssequenz in komplexe Porphyrinstrukturen wie **1** vom Isobakteriochlorin-Typ umwandeln. Derartige Verbindungen spielen als Coenzyme eine zentrale Rolle bei der Sulfit- und Nitritreduktion in Mikroorganismen und Pflanzen.



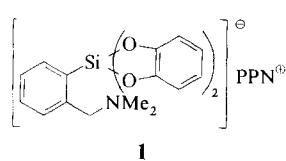
F.-P. Montforts*, F. Romanowski, J. W. Bats

Angew. Chem. 101 (1989) **471** ... 473

Eine einfache Synthese von Dioxoisobakteriochlorinen aus Hämatoporphyrin

Trotz negativer Partialladung am Si-Zentrum ist in **1** zusätzlich noch die Aminogruppe an dieses Zentrum gebunden. Dies belegt unter anderem der kurze Si-N-Abstand von ca. 2.15 Å. ¹H-NMR-spektroskopisch wurde nachgewiesen, daß die Freie Aktivierungsenthalpie zur Spaltung der Si-N-Bindung in einem Analogon von **1** größer ist als in entsprechenden Addukten neutraler Trialkoxsilane. Diese Befunde stützen die Annahme von hexakoordinierten Spezies als Intermediaten oder Übergangszuständen bei nucleophilen Substitutionen an pentakoordinierten Siliciumverbindungen.

PPN[⊕] = [Ph₃P=N=PPh₃][⊕]

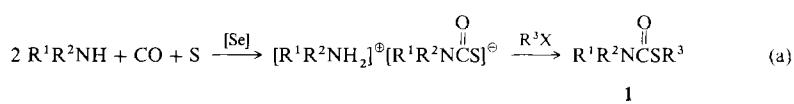


F. Carré, G. Cerveau, C. Chuit, R. J. P. Corriu*, C. Réyé

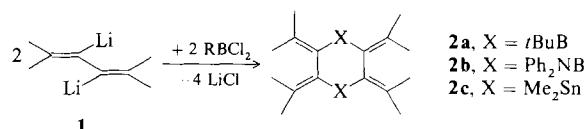
Angew. Chem. 101 (1989) **474** ... 476

Eine Verbindung mit hexakoordiniertem Silicium – ein Modell für den nucleophilen Angriff auf anionische, pentakoordinierte Siliciumspezies?

1 atm CO, 30 °C und 10 Mol-% Selen, das sind die Bedingungen, unter denen gemäß Gleichung (a) die *S*-Alkylthiocarbamate **1** in 41–100% Ausbeute erhalten werden. Als Zwischenstufen sind Selenocarbamate, Carbonylselenid und Carbonylsulfid anzunehmen. R¹,R² = Et, nPr, nBu, Ph, H; R³ = Me, Et, PhCH₂, 4-ClC₆H₄CH₂.



Luft- und hydrolysebeständig sind die Tetrapropylidendiboracyclohexane **2a,b**, die aus **1** und dem entsprechenden Dihalogenboran bei –50 °C in Et₂O erhalten werden. **2a** liegt nach der Röntgenstrukturanalyse im Gegensatz z. B. zu **2c** in einer Sesselkonformation vor. Boracyclopropane konnten als Primärprodukte nicht nachgewiesen werden.



N. Sonoda*, T. Mizuno, S. Murakami, K. Kondo, A. Ogawa, I. Ryu, N. Kambe

Angew. Chem. 101 (1989) **476** ... 477

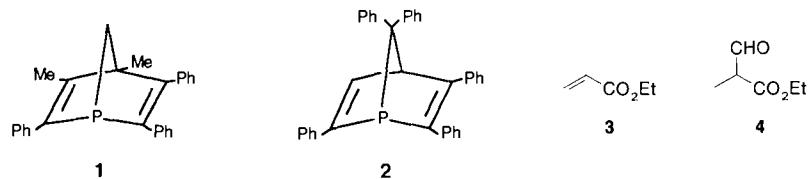
Die Selen-katalysierte Synthese von *S*-Alkylthiocarbamaten aus Aminen, Kohlenmonoxid, Schwefel und Alkylhalogeniden

A. Maercker*, W. Brieden, T. Schmidt, H. D. Lutz

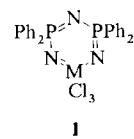
Angew. Chem. 101 (1989) **477** ... 479

Tetraalkylen-1,4-diboracyclohexane aus 3,4-Dilithio-2,5-dimethyl-2,4-hexadien; das erste „Hetero[6]radialen“ mit Sesselkonformation

Hohe Aktivität und Selektivität zeichnen die Hydroformylierungskatalysatoren aus, die aus [Rh(CO)₂Cl]₂ und den Phosphanorbornadienen **1** und **2** in situ erhalten werden. Sie wurden bei 25–80 °C erfolgreich zur Hydroformylierung von 1-Hexen, Styrol und Acrylsäureethylester **3** eingesetzt und sollten daher für die Synthese von Aldehyden aus einer Vielzahl vor allem funktionalisierter Olefine geeignet sein. **3** wurde beispielsweise mit einem Umsatz von 70% nach 12 h zu 100% in **4** umgewandelt.



Polymere mit Metallatomen in der Hauptkette bilden sich beim Erhitzen von **1** in Xylool. Viskosimetrisch wurden die mittleren Molmassen der Polymere zu 24 000 (M = Mo) und 37 000 (M = W) bestimmt. Aus HPLC-Analysen ergaben sich durch Vergleich mit Polystyrol-Eichstandard-Chromatogrammen für M = Mo zwei Hauptbestandteile ($M_r = 11\,800$ und 34 500) und für M = W drei ($M_r = 11\,800, 34\,500, 68\,000$).

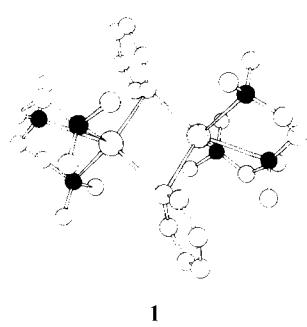


H. W. Roesky*, M. Lücke

Angew. Chem. 101 (1989) **480** ... 481

Synthese und Analyse von Polyphosphazenen mit MCl₃-Einheiten in der Polymerkette

Eine höhere Koordinationszahl an Na⁺ als an Li⁺ – aufgrund des größeren Na-Ionenradius – ist die Ursache dafür, daß NaPh mit Pentamethyldiethyltriamin nicht als Monomer, sondern als Dimer **1 kristallisiert. **1** ist die erste Phenylnatriumverbindung, deren Struktur aufgeklärt werden konnte. Das mittlere N-Atom des Liganden ist deutlich schwächer gebunden als die terminalen, da sein freies Elektronenpaar nicht optimal zum Na⁺-Ion ausgerichtet werden kann (○ = Na⁺, ● = N).**



U. Schümann, U. Behrens, E. Weiss*

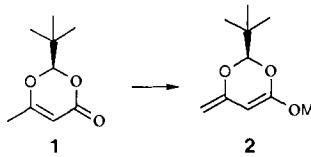
Angew. Chem. 101 (1989) **481** ... 482

Synthese und Struktur von Bis[μ-phenyl-(pentamethyldiethyltriamin)natrium], einem Phenylnatrium-Solvat

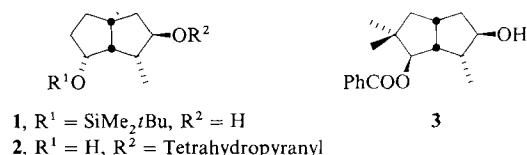
Das erste anionische Reagens zur Einführung der 16-Elektronen-Spezies $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}$ ist die Titelverbindung 1. Sie wurde aus $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{thf})]$ mit NaBH_4 gewonnen. Das Cp' -Analagon von 1 ($\text{Cp}' = \eta^5\text{-MeC}_5\text{H}_4$) reagiert mit BiCl_3 zum Komplex 2. Dieser ist der erste Komplex mit side-on-koordiniertem Bi_2 , in dem ein 3d-Metall als Baustein fungiert.



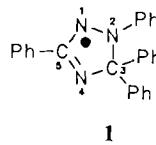
Ein vielversprechendes Syntheseäquivalent des Acetessigester-Dianions ist das Dienolat 2, $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{SiR}_3$, das leicht aus 1 erzeugt werden kann. 2 reagiert mit Aldehyden und Ketonen je nach Bedingungen an C-5 oder an der exocyclischen Methylengruppe und mit α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen auch unter Michael-Addition. Erstaunlicherweise erfolgen einige dieser Reaktionen mit Diastereoselektivitäten von $> 20:1$.



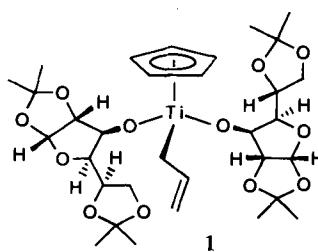
Die Synthese enantiomerenreiner Triquinan-Sesquiterpene ist wegen der bemerkenswerten biologischen Aktivität einiger dieser Naturstoffe von Interesse. Als chirale Bausteine eignen sich die Verbindungen 1–3, die im g-Maßstab aus natürlich vorkommendem Catalpol hergestellt wurden. Die absolute Konfiguration von (+)-3, einer Vorstufe von (–)-Coriolin, wurde durch Röntgenstrukturanalyse bewiesen.



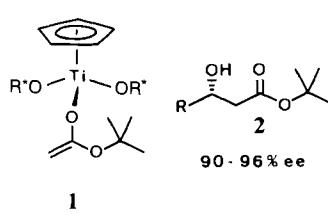
Schwarze, haltbare Kristalle bildet das Tetraphenylradikal 1, das als Paradebeispiel der neuen Gruppe von Radikalen anzusehen ist. Sie enthalten ein zentrales 5π -Elektronensystem und wurden durch Dehydrierung der Leukoverbindungen hergestellt. Ihre Konstitution ist durch Röntgenstrukturanalyse von 1 gesichert.



Das neuartige Allyltitanat 1 mit zwei gleichen (chiralen) Kohlenhydrat-Liganden kann gesättigte, ungesättigte und aromatische Aldehyde mit hoher Enantioselektivität zu Homoallylalkoholen allylieren. Das Reagens lässt sich leicht aus CpTiCl_3 , käuflicher 1,2:5,6-Di-O-isopropyliden-D-glucose und Allylmagnesiumchlorid herstellen. CpTiCl_3 und chiraler Hilfsstoff können zurückgewonnen werden.



Die enantioselektive Umwandlung vieler Aldehyde in *tert*-Butylester von 3-Hydroxycarbon-säuren 2 gelingt mit dem Titanreagens 1 (R^* siehe vorstehenden Beitrag). Acetatenolate konnten früher nicht direkt verwendet werden. Erstaunlicherweise ist diese Aldol-Reaktion kaum temperaturabhängig, so daß auch bei Raumtemperatur eine hohe Induktion resultiert. Die Reagentien (CpTiCl_3 und R^*OH) lassen sich zurückgewinnen.



K. Plössl, G. Huttner*, L. Zsolnai

Angew. Chem. 101 (1989) 482 ... 483

$[(\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn})_2(\mu\text{-H})]^\ominus$, ein neues, vielseitiges Reagens

D. Seebach*, U. Mißlitz, P. Uhlmann

Angew. Chem. 101 (1989) 484 ... 485

Das Dienolat von (R)-2-*tert*-Butyl-6-methyl-1,3-dioxin-4(2*H*)-on – ein chirales Acetessigester-*d*⁴-Reagens

K. Weinges*, H. Iatridou, H.-G. Stammmer, J. Weiss

Angew. Chem. 101 (1989) 485 ... 486

Chirale Bausteine zur Synthese von Triquinan-Sesquiterpenen: Derivate des 2-Methylbicyclo[3.3.0]octan-3-ols aus Catalpol

F. A. Neugebauer*, H. Fischer, C. Krieger

Angew. Chem. 101 (1989) 486 ... 488

2,3-Dihydro-1*H*-1,2,4-triazol-1-yle, eine neue Gruppe stabiler Radikale

M. Riediker*, R. O. Duthaler

Angew. Chem. 101 (1989) 488 ... 490

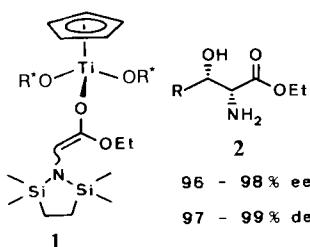
Enantioselektive Allylierung von Carbonylverbindungen mit Titan-Kohlenhydrat-Komplexen

R. O. Duthaler*, P. Herold, W. Lottenbach, K. Oertle, M. Riediker

Angew. Chem. 101 (1989) 490 ... 491

Enantioselektive Aldol-Reaktion von *tert*-Butylacetat mit Hilfe von Titan-Kohlenhydrat-Komplexen

Die Addition des Glycinolats an Aldehyde zu den Titelverbindungen 2 verläuft mit hoher Enantioselektivität und Diastereoselektivität, wenn das Titanat 1 als chirales Templat und Reagens fungiert (R* siehe die beiden vorstehenden Beiträge). Aminosäureester mit freier oder geschützter Aminogruppe sind problemlos zugänglich.

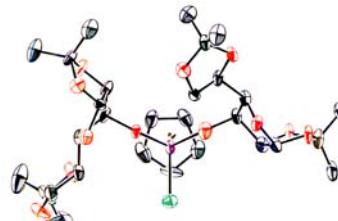


G. Bold*, R. O. Duthaler, M. Riediker

Angew. Chem. 101 (1989) 491 ... 493

Enantioselektive Synthese von *D-threo*- β -Hydroxy- α -aminosäuren mit Titan-Kohlenhydrat-Komplexen

Einen Zugang zum Verständnis der enantioselektiven Reaktion in den drei vorstehenden Beiträgen könnten die Röntgenstrukturanalyse und die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren der Titelverbindung 1 ermöglichen. Der Komplex 1 liegt im Festkörper wie in Lösung monomer vor; seine Konformation stimmt in beiden Umgebungen weitgehend überein. Auffallend sind die unterschiedliche Anordnung der Kohlenhydrat-Liganden bezüglich des Cp-Ringes und die Tatsache, daß keine Inversion am Metallzentrum beobachtet wird. Dies ermöglicht die Bildung einer chiralen Kavität in der Koordinationssphäre des Titans, welche bei enantioselektiven Reaktionen solcher Komplexe eine entscheidende Rolle spielen könnte (Ti = violett, Cl = grün, O = rot, C = schwarz).



M. Riediker, A. Hafner*, U. Piantini, G. Rihs, A. Togni*

Angew. Chem. 101 (1989) 493 ... 495

Struktur von Chloro(cyclopentadienyl)-bis(1,2:5,6-di-*O*-isopropyliden- α -D-glucofuranos-3-*O*-yl)titanat, einem neuartigen Titan-Kohlenhydrat-Komplex

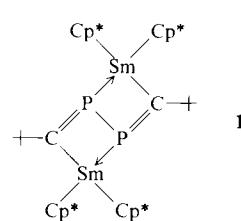
Warum wird ^{137}Cs in Maronenröhrlingen stark, in Steinpilzen kaum gespeichert? Diese Frage, die sich nach dem Unfall im Kernkraftwerk Tschernobyl stellte, kann jetzt beantwortet werden. Es war bereits bekannt, daß Maronenröhrlinge in der braunen Huthaut die ungewöhnlichen Farbstoffe Badion A und Norbadion A enthalten, die bei den ebenfalls brauhäutigen Steinpilzen fehlen. Die Hutfarbstoffe liegen im Pilz als Kaliumkomplexe vor. Nun wurde gezeigt, daß die Farbstoffe auch Caesium zu binden vermögen. Norbadion A bildet mit CsCl einen 1:1-Komplex, der durch einen stark sauren Kationenaustauscher zerlegt wird.

D. C. Aumann, G. Clooth, B. Steffan, W. Steglich*

Angew. Chem. 101 (1989) 495 ... 496

Komplexierung von Caesium-137 durch die Hutfarbstoffe des Maronenröhrlings (*Xerocomus badius*)

Die außergewöhnliche Reaktivität des Decamethylsamarocen-THF-Addukts $\text{Cp}_2^*\text{Sm}(\text{thf})_2$ zeigt sich auch bei der Umsetzung mit $t\text{BuC}\equiv\text{P}$. Unter reduktiver Dimerisierung des Phosphaalkins entsteht in 40% Ausbeute der zweikernige Komplex 1, der als neuartigen Liganden das Dianion eines 2,3-Diphosphabutadiens enthält.

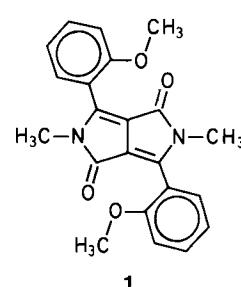


A. Recknagel, D. Stalke, H. W. Roesky, F. T. Edelmann*

Angew. Chem. 101 (1989) 496 ... 497

Reduktive Dimerisierung eines Phosphaalkins unter Komplexierung an Samarium

Als Basis für neue löschebare optische Fluoreszenzspeicher läßt sich möglicherweise das Bis-2-methoxyphenyldiketopyrrolopyrrol 1 verwenden. Der Farbstoff kristallisiert in zwei sehr unterschiedlich fluoreszierenden Modifikationen, deren Gitterpackungen Rückschlüsse auf Fluoreszenz-Desaktivierungsprozesse im Kristall zulassen.



H. Langhals*, T. Potrawa, H. Nöth, G. Linti

Angew. Chem. 101 (1989) 497 ... 499

Der Einfluß von Packungseffekten auf die Feststofffluoreszenz von Diketopyrrolopyrrolen

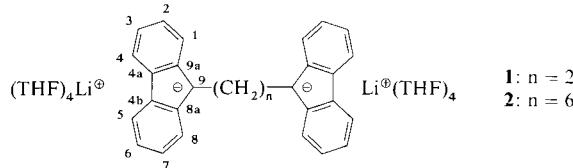
Übereinstimmung und Widerspruch zwischen Experiment und Theorie wurden festgestellt, als spektroskopische Eigenschaften von *cyclo-P₅⁰* (und NaP₅) aus SCF-Rechnungen mit anspruchsvollen Basissätzen abgeleitet wurden. Die Theorie konnte wohl eine experimentelle Raman-Bande mit passender Intensität reproduzieren, nicht dagegen eine intensive IR-Bande bei $\nu = 815 \text{ cm}^{-1}$. Aus den Rechnungen wird vielmehr wahrscheinlich, daß diese Bande auf lineares P₃⁰ zurückzuführen ist.

T. P. Hamilton, H. F. Schaefer III *

Angew. Chem. 101 (1989) 500 ... 501

Natriumpentaphosphacyclopentadienid NaP₅ und das Pentaphosphacyclopentadienid-Ion P₅⁰: Theoretische Studien zu Molekülstruktur, IR- und Raman-Spektren

Die Abschirmung der Lithium-Ionen in 1 und 2 durch THF-Moleküle verhindert eine Wechselwirkung mit dem Carbanion. Daher können die Strukturen dieser Verbindungen im Kristall als Modelle für solvensseparierte Ionenpaare dienen.

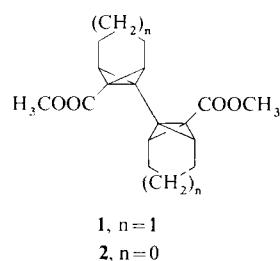


B. Becker, V. Enkelmann, K. Müllen *

Angew. Chem. 101 (1989) 501 ... 503

Die Strukturen von 1,n-Bis(9-lithio-9-fluorenyl)ethan · 8 THF und -hexan · 8 THF als Modelle solvensseparierter Ionenpaare

Äußerst kurze zentrale C-C-Einfachbindungen von 1.445(3) und 1.440(2) Å weisen nach einer Kristallstrukturanalyse die beiden 1,1'-gekoppelten überbrückten Bicyclo[1.1.0]butanderivate **1** und **2** auf. Die C-C-Stauchungen sind beträchtlichen Aufweiterungen von Bindungswinkeln zuzuschreiben, an denen diese Bindungen beteiligt sind. Überlegungen hinsichtlich der vermutlich noch weiter verkürzten zentralen C-C-Bindung im Extremfall des hypothetischen Bitetrahedryls werden angestellt.

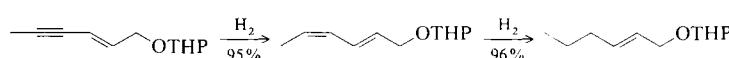


O. Ermer *, P. Bell, J. Schäfer,
G. Szeimies

Angew. Chem. 101 (1989) 503 ... 506

Verkürzte C – C-Bindungen in gekuppelten Bicyclo[1.1.0]butanen

Als äußerst vorteilhafter Katalysator für selektive Hydrierungen erwies sich der bekannte Montmorillonit-fixierte Bipyridinpalladium(II)-acetat-Komplex. Die Leistungsfähigkeit wird durch die unten skizzierten Reaktionen demonstriert.

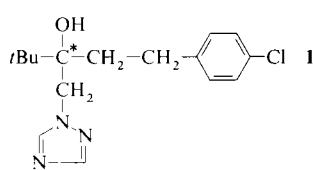


B. M. Choudary *, G. V. M. Sharma,
P. Bharathi

Angew. Chem. 101 (1989) 506 ... 507

Ein hochselektiver Montmorillonit-Katalysator zur Hydrierung von Alkinen, Alkeninen und Alkadienen

Für die enantioselektive Synthese chiraler teriärer Alkohole gibt es nur wenige gute Verfahren. Nach der Oxathian-Methode konnten beide Enantiomere des hochwirksamen Fungizids **1** hergestellt werden, die nun in Gramm-Mengen für biologische Untersuchungen zur Verfügung stehen.

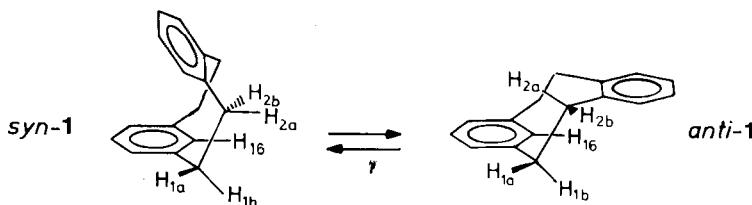


J. Kaulen *

Angew. Chem. 101 (1989) 507 ... 508

Die Enantiomere des Azolfungizids HWG-1608 – asymmetrische Synthese eines 2-Hydroxyethyl-Azolfungizids

Als fünftes [2.2]Cyclophan – nach *o,o-*, *m,m-*, *p,p-* und *m,p*-Cyclophan – wurde jetzt die Titelverbindung, das *o,m*-Isomer **1**, isoliert. In der Serie dieser gespannten Arene fehlt nun nur noch die *o,p*-Verbindung. Die Barriere für die Umwandlung von *syn-1* in *anti-1* (siehe unten) dürfte zwischen 20 und 24 kcal mol⁻¹ liegen.



G. Bodwell, L. Ernst, M. W. Haenel,
H. Hopf *

Angew. Chem. 101 (1989) 509 ... 510

Syn- und anti-[2.2]Orthometacyclophan

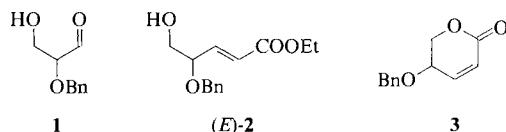
Die kinetische Racematspaltung von Aminosäureamiden und die stereospezifische Synthese von Peptiden mit D-Alanin-*N*-alkylamid-Einheiten ermöglicht eine neue Aminopeptidase, die aus Zellextrakten von *Achromobacter* sp. SCRC C1-38 rein isoliert wurde. Das Enzym „D-Alanin-Aminopeptidase“ besteht bei einer Molekulmasse von etwa 122 000 aus zwei gleichen Untereinheiten.

Y. Asano*, A. Nakazawa, Y. Kato,
K. Kondo

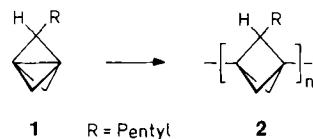
Angew. Chem. 101 (1989) 511 ... 512

Isolierung einer D-stereospezifischen Aminopeptidase und ihre Anwendung als Katalysator in der Organischen Synthese

Ein sehr vorteilhaftes chirales Glycerinaldehyd-Derivat, dem breite Anwendungsmöglichkeiten offenstehen, ist die Titelverbindung 1. Beide Enantiomere sind durch eine neue, einfache Synthese aus den entsprechenden Weinsäureestern zu erhalten. Monomeres 1 geht rasch in ein Gemisch von Oligomeren über, die eine bei Raumtemperatur konfigurationsstabile Lagerform sind. Auch die Folgeprodukte 2 und 3, die mit hoher Enantiomerenreinheit entstehen, empfehlen sich als neuartig differenzierte Derivate bekannter Synthesebausteine.



Ein lösliches Polymer mit steifer Hauptkette ist das pentylsubstituierte Poly[1.1.1]propellan **2**. Es wurde aus dem Propellan **1** erhalten, das in einer dreistufigen Synthese im 5-g-Maßstab zugänglich ist. **2** bildet sich durch anionisch initiierte, ringöffnende Polymerisation von **1**.

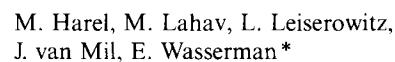


K. Opitz, A.-D. Schlüter*

Angew. Chem. 101 (1989) 513 ... 514

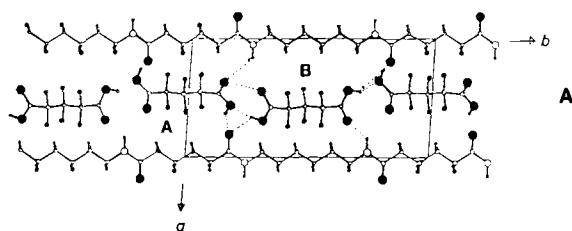
2-Pentyltricyclo[1.1.1.0^{1,3}]pentan und sein Homopolymer, ein lösliches Poly[1.1.1]propellian

Ein Netzwerk von Wasserstoffbrücken bestimmt die Struktur des Komplexes A aus Nylon-66 und Perfluorglutsäure $\text{HO}_2\text{C}(\text{CF}_3)_3\text{CO}_2\text{H}$. Dadurch wird verständlich, warum kürzere oder längere Dicarbonsäuren keine Komplexe mit Nylon-66 bilden. Die Nylon-Teilstruktur unterscheidet sich von der Struktur reinen Nylons nicht in den C-C-Bindungslängen, wohl aber in den C-C-C-Winkel, was eine größere *b*-Achse zur Folge hat. Komplexe vom Typ A sind ungewöhnlich, weil in ihnen eine molekulare Mischbarkeit von üblicherweise nicht mischbaren Kohlenwasserstoffen und Fluorkohlenwasserstoffen erreicht ist.



Angew. Chem. 101 (1989) 515 ... 516

Zur Struktur des wasserstoffbrückengebundenen Komplexes aus Nylon-66 und Perfluorglutarsäure



* Korrespondenzautor

Neue Bücher

Preparative Acetylenic Chemistry

Parat Lexikon Chemische Technik

Intermolecular Complexes

R. W. Saalfrank
Angew. Chem. 101 (1989) 517

H.-G. Lintz
Angew. Chem. 101 (1989) 517

A. Karpfen
Angew. Chem. 101 (1989) 518

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

Advanced Materials

Editorial Essay: The crucial role that polymers play in the electronics industry is just one example of how modern life has been influenced by these multi purpose materials. Development of novel polymers with new and exciting properties and their effective application requires an interdisciplinary effort. This has guided the structuring of the research effort in West Germany. One result of this has been the founding of an Institute for Materials Science in Bayreuth.

Review: The modification of the structure and properties of surfaces by adsorbing a functionalized organic monolayer onto them is demonstrated for the case of long chain thiols $\text{HS}(\text{CH}_2)_n\text{X}$ on a gold substrate. This is represented schematically in the figure. Variation of the X group and a study of the relationship between microscopic structure and macroscopic properties leads to a better understanding of interfacial phenomena such as wettability.

Review: Three dimensional networks of functionalized conjugated polymers in the form of molecular wires (see figure) can interact with external physical and chemical phenomena to form the basis of molecular devices such as sensors, transducers, memories and logic operators. The further development of these materials will represent the next step towards intelligent materials.

Research News: Biomaterials replace body tissues which no longer fulfill their function. In the first article of a quarterly review series Günther Heimke traces the development of biomaterials research and highlights important areas such as ceramics, polymers and the interfaces between these materials and the organic host environment.

Conference Reports: Ari Aviram's account of the molecular electronics meeting in Kona, Hawaii is just one of this months articles which also include Ceramics in Bologna (S.-J. Kang) and Atomic Steps on Surfaces (M. Henzler).

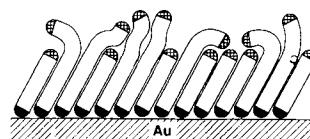
Book Reviews:

G. Effenberg, H. Lukas, G. Petzow: **Ternary Alloys – A Comprehensive Compendium of Evaluated Constitutional Data and Phase Diagrams: Vol. 1 & 2, Ternary Silver Alloys** reviewed by R. W. Cahn—S. Kagoshima, H. Nagasawa, T. Sambongi: **One Dimensional Conductors** reviewed by D. Schweitzer—M. Dresselhaus, G. Dresselhaus, K. Sugihara, I. Spain, H. Goldberg: **Graphite Fibers and Filaments** reviewed by F. von Sturm—I. Ivanov: **Thin Liquid Films** reviewed by H. Möhwald—T. Tadros: **Solid/Liquid Dispersions** reviewed by H. Hoffmann—M. Zeldin, K. Wynne, H. R. Allcock: **Inorganic and Organometallic Polymers** reviewed by Jaques Simon

C. D. Eisenbach *, D. Haarer *

Angew. Chem.
Adv. Mater. 101 (1989) 520 ... 521

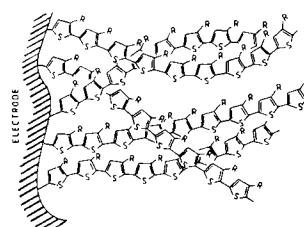
Polymers as Advanced Materials



C. D. Bain*, G. M. Whitesides *

Angew. Chem.
Adv. Mater. 101 (1989) 522 ... 528

Modeling Organic Surfaces with Self-Assembled Monolayers



F. Garnier *

Angew. Chem.
Adv. Mater. 101 (1989) 529 ... 533

Functionalized Conducting Polymers — Towards Intelligent Materials



G. Heimke *

Angew. Chem.
Adv. Mater. 101 (1989) 534 ... 536

Biomaterials Highlights

Angew. Chem.
Adv. Mater. 101 (1989) 536 ... 539

Angew. Chem.
Adv. Mater. 101 (1989) 540 ... 546