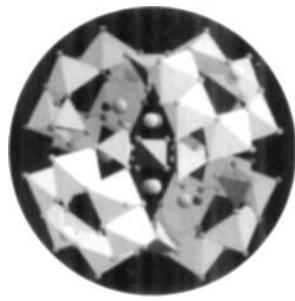


ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

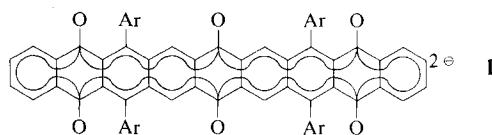
101 (1989) 6

Das Titelbild zeigt einen Ausschnitt aus der Struktur des neuen Molybdato-phosphats $[Et_4N]_6[Na_{14}Mo_{24}P_{17}O_{97}(OH)_{31}] \cdot xH_2O$. Das Besondere an dieser auf den ersten Blick kompliziert gebauten Verbindung sind die Oxidationsstufe der Molybdänatome (Mo^V) sowie der Befund, daß sich im Zentrum eines von $[Mo_6P_4O_{24}(OH)_7]^{5\ominus}$ -Anionen und Na^+ -Kationen aufgebauten Hohlraumes jeweils ein H_3PO_4 -Molekül befindet (grünes Tetraeder im Zentrum des Bildes). Das abgebildete Cluster-Anion $[Na_{12}Mo_{24}P_{17}O_{97}(OH)_{31}]^{8\ominus}$ besteht – über das H_3PO_4 -Molekül hinaus – aus vier $[Mo_6P_4O_{24}(OH)_7]^{5\ominus}$ -Ionen, die jeweils aus sechs MoO_6 -Oktaedern (hell- und dunkelblau) und vier Phosphatgruppen (grüne Tetraeder) – ein $HPO_4^{2\ominus}$ - und drei $H_2PO_4^\ominus$ -Einheiten – aufgebaut sind; die MoO_6 -Oktaeder sind mit je zwei Nachbaroktaedern kantenverknüpft. Rot: O-Atome, gelb: Na-Atome, grün: P-Atome, blau: Mo-Atome. Der Übersichtlichkeit halber sind die MoO_6 -Oktaeder nicht vollständig gezeichnet. Mehr über diesen H_3PO_4 -„Einschlußkomplex“ berichten R. C. Haushalter et al. auf S. 802 ff.

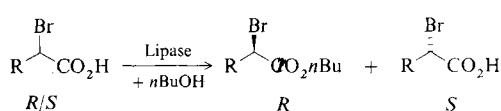


Aufsätze

Rezeptoren für Infrarotlicht oder NIR-Farbstofflaser sind zwei Beispiele für Anwendungen von Farbstoffen, die im Nahen Infrarot (NIR) – $\lambda \gtrsim 750$ nm – absorbieren. Als äußerst nützlich bei der Suche nach tieffarbigen Verbindungen hat sich das Konzept „diradikaloider Chromophore“ erwiesen. Das Dianion 1 eines Trichinons ist ein neueres Beispiel für extrem langwellig ($\lambda = 1-2 \mu m$) absorbierende Farbstoffe.



Enzyme und organische Lösungsmittel galten bisher als weitgehend unvereinbar. Inzwischen gewinnt die enantioselektive Biokatalyse in nicht-wässrigen Medien in der präparativen Chemie zunehmend an Bedeutung, speziell zur Herstellung optisch aktiver Carbonsäuren, Ester und Alkohole. Ein Beispiel für reversible enantioselektive Veresterungen mit Lipasen ist unten skizziert.



J. Fabian*, R. Zahradník *

Angew. Chem. 101 (1989) 693 ... 710

Auf der Suche nach tieffarbigen organischen Verbindungen

C.-S. Chen*, C. J. Sih*

Angew. Chem. 101 (1989) 711 ... 724

Enantioselektive Biokatalyse in organischen Solventien am Beispiel Lipase-katalysierter Reaktionen [Neue synthetische Methoden (76)]

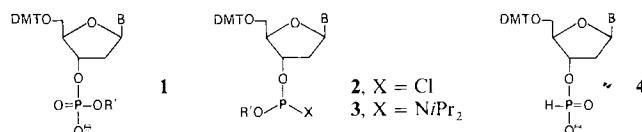
Alle Welt redet vom Dreiegekatalysator; spätestens seit dessen Einführung ist man allgemein darauf aufmerksam geworden, daß sich die Sauerstoffaktivität unter Verwendung ionenleitender fester Elektrolyte messen läßt. Darüber hinaus gibt es für feste Ionenleiter auf dem Gebiet der heterogenen Katalyse viele weitere Anwendungsmöglichkeiten. Unter anderem kann sogar untersucht werden, ob man bei der partiellen Oxidation von Methanol außer Formaldehyd auch elektrische Energie gewinnen kann.

H.-G. Lintz*, C. G. Vayenas

Angew. Chem. 101 (1989) 725 ... 732

Feste Ionenleiter in der heterogenen Katalyse

Die Automatisierung war der entscheidende Schritt, um die Oligonucleotidsynthese breit anwenden zu können. Zwar wurden viele im Detail verschiedene Syntheseprotokolle ausgetüftelt, doch basieren letztlich alle auf der Triester-, der Phosphit-, der Phosphoramidit- oder der H-Phosphonat-Methode, wobei als Ausgangsverbindungen die entsprechend geschützten Nucleosid-Derivate **1–4** dienen (DMT = Dimethoxytrityl).



J. W. Engels*, E. Uhlmann *

Angew. Chem. 101 (1989) 733 ... 752

Gensynthese [Neue synthetische Methoden (77)]

Zuschriften

Eumelanine sind tiefschwarze polyphenolische Polymere, die aus Dopa **1** oder Dopamin **2** entstehen und Indol- bzw. Dihydroindoleinheiten enthalten; diese bilden sich durch intramolekulare Addition der Aminogruppen an die oxidativ erzeugten *o*-Chinone. Ergebnisse von Festkörper- ^{13}C -NMR-spektroskopischen Untersuchungen bestätigen die Vorstellungen über den Bildungsmechanismus der Eumelanine.

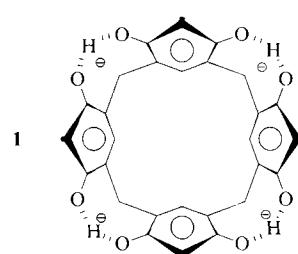


M. G. Peter*, H. Förster

Angew. Chem. 101 (1989) 753 ... 757

Zur Struktur von Eumelaninen: Identifizierung von Konstitutionsmustern durch Festkörper-NMR-Spektroskopie

Dominieren elektrostatische Kräfte die Bindung in Wirt-Gast-Komplexen, kann von einem erstaunlich einheitlichen Wert von $5 \pm 1 \text{ kJ mol}^{-1}$ pro Ionenpaar-Wechselwirkung ausgegangen werden. Das ergaben umfangreiche Bindungsstudien mit einer Reihe von Gastverbindungen, darunter das makrocyclische Tetraphenolat **1**.

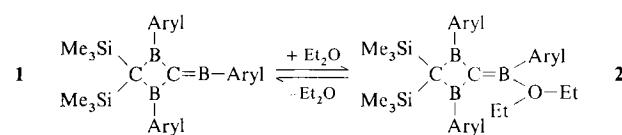


H.-J. Schneider*, I. Theis

Angew. Chem. 101 (1989) 757 ... 759

Additivitäten von elektrostatischen und hydrophoben Wechselwirkungen in Wirt-Gast-Komplexen

Die ersten stabilen Verbindungen mit >C=B-Teilstruktur, die mit schwachen Lewis-Basen wie THF und Diethylether Addukte **2** bilden, sind die Titelverbindungen **1** (Aryl = Mesityl oder Duryl). Erhöhte Polarität des π -Bindungsteils der B-C-Doppelbindung folgt aus ^{11}B -chemischen Verschiebungen, starke C-B-Hyperkonjugation aus der anti-van't Hoff-Geometrie des Heteroallen-Grüsts und den langen Bindungen im Vierring zwischen B und doppelt gebundem C.



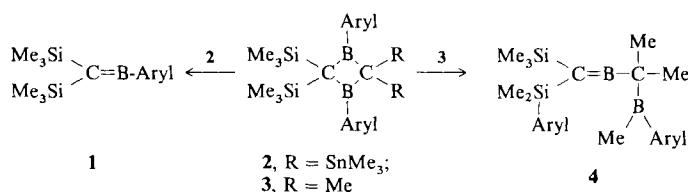
R. Hunold, M. Pilz, J. Allwohn, M. Stadler, W. Massa, P. von R. Schleyer, A. Berndt *

Angew. Chem. 101 (1989) 759 ... 761

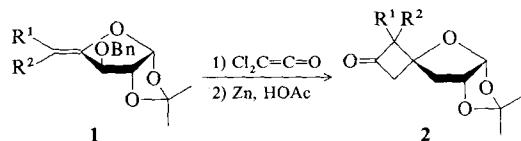
Stabile Methylenborane hoher Lewis-Acidität

For the USA and Canada: ANGEWANDTE CHEMIE (ISSN 0044-8249) is published monthly by VCH Publishers, Inc., 303 N.W. 12th Avenue, Deerfield Beach FL 33442-1788; Telex 5101011104 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 ANGEWANDTE CHEMIE, 303 N.W. 12th Avenue, Deerfield Beach FL 33442-1788.

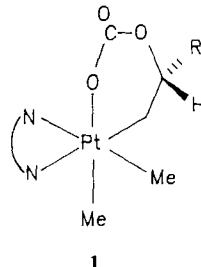
Die stabilen Methylenborane 1 und 4 mit stark polarisierten B-C-Doppelbindungen bilden sich überraschend leicht beim Schmelzen der 1,3-Diboretane **2** bzw. **3**. Polarität und Stabilität von **1** und **4** lassen sich zwanglos durch die Silylsubstituenten erklären: Sie stabilisieren negative Ladungen in α -Position und Elektronenlücken in β -Position; außerdem wirken sie noch kinetisch stabilisierend (Aryl = Mesityl oder Duryl).



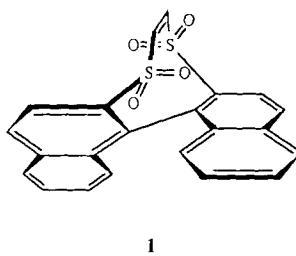
Überraschend einfach und mit hoher Ausbeute gelingt die Titelreaktion, die zum Teil mit ungewöhnlicher Stereochemie verläuft. Die durch Enthalogenierung der Primärraddukte entstehenden Cyclobutanone sind aufgrund des hohen Funktionalisierungsgrads vielversprechende Synthesebausteine. Die Umsetzung **1 → 2** demonstriert die Möglichkeiten.



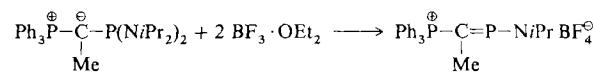
Modellkomplexe für postulierte Zwischenstufen der präparativ wichtigen katalytischen Kupplung von CO₂ und Epoxiden zu cyclischen Carbonaten sind die Verbindungen **1** ($\text{NN} = \text{bpy}$, phen; R = H, Ph, CH₂OPh). Sie entstehen bei der Umsetzung von [PtMe₂(NN)] mit Epoxiden unter CO₂-Atmosphäre, wobei im Prinzip schon das CO₂ der Luft genügt.



Das erste für asymmetrische Diels-Alder-Reaktionen entwickelte Acetylenäquivalent ist das 1,1'-Binaphthalin-Derivat **1**. Es reagiert bei Raumtemperatur mit einer Reihe von unsymmetrischen Dienen nahezu diastereospezifisch. Die Primärraddukte lassen sich mit Natriumamalgam so spalten, daß Produkte einer formalen Acetylenaddition an die Diene entstehen.



Eine einfache und ergiebige Synthese von 2-Phosphonio-1-phospho-1-alkenen wie **2** gelang durch Umsetzung von Phosphinomethylentriphenylphosphoranen wie **1** mit BF₃ · OEt₂. **2** ist stabil genug für eine Röntgenstrukturanalyse. Dimerisierungen sowie [2 + 4]-Cycloadditionen, die allgemein für Phosphaalkene typisch sind, konnten auch mit den Phosphonio-substituierten Verbindungen realisiert werden.



2

M. Pilz, M. Stadler, R. Hunold,
J. Allwohn, W. Massa, A. Berndt *

Angew. Chem. 101 (1989) **761** ... 763

Thermische Spaltung und Isomerisierung von 1,3-Diboretanen zu stabilen Methylenboranen

H. Redlich *, J. B. Lenfers, J. Kopf

Angew. Chem. 101 (1989) **764** ... 765

Chirale Cyclobutanone durch [2 + 2]-Cycloaddition von Dichlorketen an Kohlenhydratenolether

K.-T. Aye, G. Ferguson *, A. J. Lough,
R. J. Puddephatt *

Angew. Chem. 101 (1989) **765** ... 767

Kupplung von Epoxiden mit Kohlendioxid an Pt^{II}-Komplexen und die Struktur eines cyclischen Metallacarbonats

S. Cossu, G. Delogu, O. De Lucchi *,
D. Fabbri, G. Licini

Angew. Chem. 101 (1989) **767** ... 768

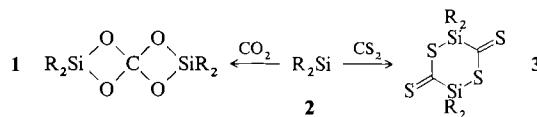
Ethylenbis(sulfonyl)-überbrücktes 1,1'-Binaphthalin, ein atropisomeres Dienophil für hochdiastereoselektive Diels-Alder-Reaktionen

H. Grützmacher *, H. Pritzkow

Angew. Chem. 101 (1989) **768** ... 769

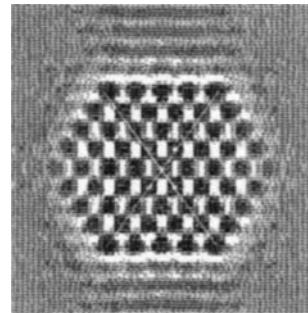
Ein neuer Weg zu Phosphaalkenen

Völlig verschiedene Produkte entstehen bei der Umsetzung von Decamethylsilicocen **2** mit den strukturell vergleichbaren Substraten CO_2 und CS_2 . Durch [2 + 1]-Cycloaddition werden zunächst reaktive Dreiringverbindungen des Typs $(\text{Me}_5\text{C}_5)_2\text{Si}-\text{X}-\text{C}=\text{Y}$ gebildet, die dann zu den neuartigen Silacyclen **1** bzw. **3** weiterreagieren ($\text{R} = \text{C}_5\text{Me}_5$).



Aufwendig berechnete Photoelektronenspektren beantworten diese Frage eindeutig: Die kürzlich von Bickelhaupt et al. als Diisocyan CNNC beschriebene Verbindung – synthetisiert durch Blitzvakuumthermolyse von Norbornadienonazin – kann dem berechneten PE-Spektrum zufolge nicht Diisocyan sein. Dagegen stimmt das für Cyanisocyan CNCN berechnete Spektrum sehr gut mit dem experimentellen überein.

Ein Cluster mit der magischen Zahl von 309
Pt-Atomen ist die Titelverbindung (Phen * : Phenanthrolinderivat). Anders als ein-, zwei- und fünfschalige Cluster waren vierschalige bisher nicht bekannt. Damit gelang es, eine weitere Lücke auf dem Weg vom Komplex über Cluster zum Bulk-Metall zu schließen. Die Pt-Atome liegen in **1** wie im metallischen Platin kubisch dichtest gepackt vor. Rechts ist ein computersimuliertes Bild eines M_{309}^+ -Clusters in [110]-Richtung zu sehen.

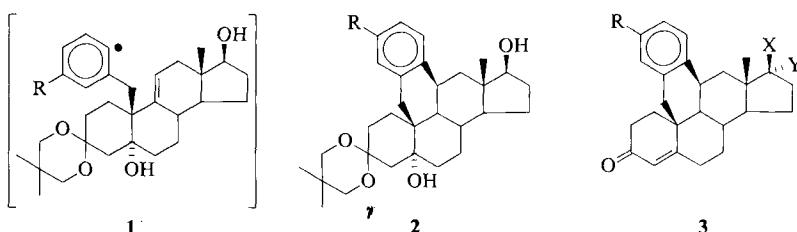


Sind Kolloide große Cluster? Zumindest lassen sie sich wie diese mit niedermolekularen, einfachen Liganden stabilisieren, wie durch Komplexbildung von Goldkolloiden mit dem wasserlöslichen Phosphan $\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$ nachgewiesen wurde. Dieses Verfahren ermöglicht nicht nur die Untersuchung von Goldkolloiden in wässrigen Lösungen beliebiger Konzentration, sondern auch die von festen, nicht koagulierten Kolloiden. Damit könnten sich der Kolloidchemie gänzlich neue Möglichkeiten eröffnen.

Cluster aus drei kantenverknüpften Mo_6 -Oktaedern und paarweise verknüpfte Tl-Atome kennzeichnen die Struktur von **1**, das eine Lücke in der Reihe der Verbindungen mit Fragmenten der unendlichen Mo_4O_6 -Kette schließt: Es sind nun Verbindungen bekannt, die Baugruppen vom isolierten Oktaeder bis zu fünf kantenverknüpften Oktaedern enthalten. Die quantitative Elektronenbilanz ergab für **1** und für die Pb-Verbindung **2** (zwei kondensierte Oktaeder) inter-Cluster-Bindungen und die Oxidationszahl II für Tl und Sn bzw. Pb.



Nicht 5-exo-trig wie einfache Alkenylphenylradikale, sondern 6-endo-trig cyclisieren die Phenylradikale **1**. Die Cyclisierungsprodukte **2** sind Schlüsselverbindungen für den Aufbau von **3** (z. B. X = OH, Y = C≡C – CH₃), den ersten kompetitiven Progesteron-Antagonisten der Androstanreihe. Die Bildung von **2** durch eine Neophylumlagerung kann aus sterischen Gründen ausgeschlossen werden. R = H, OCH₃, N(CH₃)₂.



P. Jutzi*, A. Möhrke

Angew. Chem. 101 (1989) **769** ... 770

Überraschende Reaktionen von Decamethylsilicocen mit π -Systemen des Typs $\text{X}=\text{C}=\text{Y}$

L. S. Cederbaum*, F. Tarantelli, H.-G. Weikert, M. Scheller, H. Köppel

Angew. Chem. 101 (1989) **770** ... 771

Diisocyan oder Cyanisocyan?

G. Schmid*, B. Morun, J.-O. Malm

Angew. Chem. 101 (1989) **772** ... 773

$\text{Pt}_{309}\text{Phen}^*_{36}\text{O}_{30+10}$, ein vierschaliger Platincluster

G. Schmid*, A. Lehnert

Angew. Chem. 101 (1989) **773** ... 774

Die Komplexbildung von Goldkolloiden

R. Dronskowski, A. Simon*

Angew. Chem. 101 (1989) **775** ... 776

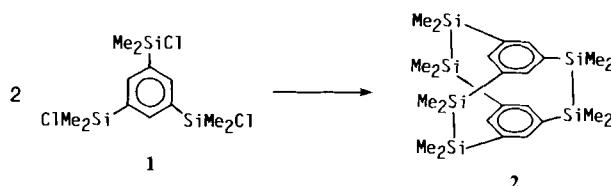
PbMo_5O_8 und $\text{Tl}_{0.8}\text{Sn}_{0.6}\text{Mo}_7\text{O}_{11}$, neue Cluster von Molybdän und Thallium

E. Ottow*, G. Neef, R. Wiechert

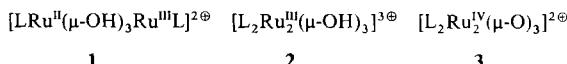
Angew. Chem. 101 (1989) **776** ... 778

Stereo- und regiospezifische 6-endo-trig-Cyclisierung von Arylradikalen, ein Zugang zu neuartigen Progesteron-Antagonisten der Androstanreihe

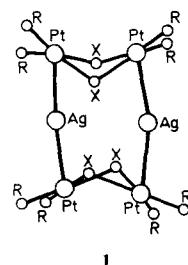
Die einstufige Synthese der Titelverbindung **2 gelingt durch Kupplung der beiden „Schichten“ **1** mit Natrium in Gegenwart von [18]Krone-6. Die Ausbeute ist sehr klein – wie bei den meisten Synthesen auf diesem Gebiet – doch wurde genügend **1** hergestellt, um es vollständig durch Röntgenstrukturanalyse zu charakterisieren.**



Beiträge zum Verständnis der magnetischen Eigenschaften von ternären Oxiden wie BaRuO₃ und der Metall-Metall-Wechselwirkung sind vom Komplex **3** und den beiden anderen neuen Verbindungen **1** und **2** zu erwarten (als PF₆-Salze synthetisiert). Das blaue **1** ließ sich über **2** (gelb) zum grünen **3** oxidieren. **1** und **3** enthalten kurze Ru-Ru-Bindungen. **3** kann elektrochemisch zu gemischtvalenten Ru^{IV}Ru^V- und Ru^{III}Ru^{IV}-Komplexen umgesetzt werden. In **3** sind zwei ungepaarte Elektronen pro Formeleinheit enthalten (L = N,N',N"-Trimethyl-1,4,7-triazacyclonan).



Ein Sechskekernkomplex mit ungewöhnlicher Struktur ist das Anion **1**, X = Cl: Die R₂Pt(μ-Cl)₂PtR₂-Gruppen (R = C₆Cl₅) sind mit den beiden Ag-Atomen durch Pt → Ag-Donorbindungen verknüpft. Cl-Atome der C₆Cl₅-Liganden und möglicherweise der μ-Cl-Brücken übertragen ebenfalls Elektronendichte auf die Ag-Atome. **1**, X = Br, wurde ebenfalls synthetisiert.



Von den Schwefel-Yilden R₂C=SR'₂ unterscheiden sich die neuen Alkyldenschwefeldifluoride R₂C=SF₂ strukturell und chemisch. Die neuen Verbindungen haben eine ausgeprägte Doppelbindung, wie allein schon die Existenz von *cis/trans*-Isomeren (bei zwei ungleichen Gruppen R) beweist, und lagern sich in Sulfenylfluoride R₂FC-SF₂ um. Theoretische Berechnungen bestätigen diese Ergebnisse, sagen aber ein weiteres planares Strukturisomer voraus, welches im Fall von F₂C=SF₂ sogar das stabilere sein sollte.

Anders als die etablierten Verfahren zur gaschromatographischen Enantiomeren-trennung (Verwendung von Amidphasen, Komplexierungsgaschromatographie), die die Anwesenheit polarer funktioneller Gruppen in den zu trennenden Verbindungen erfordern, ermöglicht ein neues Verfahren auch die Enantiomerendifferenzierung nicht funktionalisierter Kohlenwasserstoffe. Der Beitrag dokumentiert die Enantiomeren-trennung von *cis*-1-Ethyl-2-methylcyclohexan, *trans*-1,1,3,5-Tetramethylcyclohexan und anderen Alkylcyclohexanen an Glas-kapillarsäulen mit permethyliertem β-Cyclodextrin in Polysiloxanlösung (Einschlußmechanismus).

A. Sekiguchi, T. Yatabe, C. Kabuto, H. Sakurai *

Angew. Chem. 101 (1989) 778 ... 780

1,2,9,10,17,18-Hexasila[2.2.2](1,3,5)-cyclophan – ein käfigartiges Cyclophan mit drei Si-Si-Einheiten

P. Neubold, B. S. P. C. Della Vedova, K. Wieghardt *, B. Nuber, J. Weiss

Angew. Chem. 101 (1989) 780 ... 782

[LRu^{IV}(μ-O)₃Ru^{IV}L][PF₆]₂ · H₂O – ein molekularer Ausschnitt der Strukturen von BaRu^{IV}O₃ (Hochdruckphase) und Ba_{5/6}Sr_{1/6}Ru^{IV}O₃

R. Usón *, J. Forniés, M. Tomás, J. M. Casas

Angew. Chem. 101 (1989) 782 ... 783

Ein neuartiger Clustertyp mit einem Pt₄Ag₂-Grundgerüst

R. Damerius, K. Seppelt *, J. S. Thrasher

Angew. Chem. 101 (1989) 783 ... 785

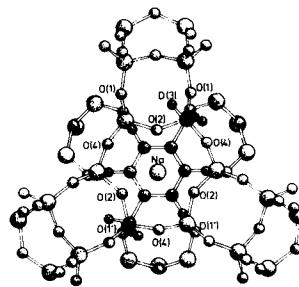
Alkyldenschwefeldifluoride:
F₄S(F₃C)C=SF₂ und (F₃C)₂C=SF₂; Synthese, Struktur und Strukturvorhersagen

V. Schurig *, H.-P. Nowotny, D. Schmalzing

Angew. Chem. 101 (1989) 785 ... 786

Gaschromatographische Enantiomeren-trennung unfunktionalisierter Cycloalkane an permethyliertem β-Cyclodextrin

Auf eine Wechselwirkung der Methylgruppe von *p*-Xylol mit den Sauerstoffatomen des Zeolithkäfigs deuten die Ergebnisse der Rietveld-Analyse von Neutronenpulveraufnahmen von Zeolith Y hin, der mit *p*-Xylol belegt wurde. Für die *p*-Xylol-Moleküle existieren pro Superkäfig zwei kristallographisch unterschiedliche Lagen (eine ist rechts im Bild gezeigt), die aus Symmetriegründen jeweils viermal vorhanden sind.

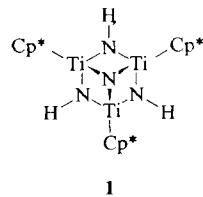


M. Czjzek, T. Vogt, H. Fueß*

Angew. Chem. 101 (1989) 786 ... 787

Lokalisierung von *para*-Xylol in Yb-Faujasit (Zeolith Y) durch Neutronenbeugung

Die einfache Umsetzung von Cp^*TiMe_3 mit Ammoniak führt zur Titelverbindung 1, dem ersten isolierten und strukturell charakterisierten Titanimidnitrid. Derartige Verbindungen könnten Vorstufen für die Darstellung dünner Titanitrid-Schichten sein. $\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$.



H. W. Roesky*, Y. Bai,
M. Noltemeyer

Angew. Chem. 101 (1989) 788 ... 789

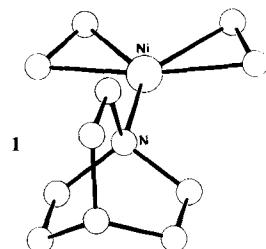
Synthese und Struktur von $[(\eta\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ti}(\text{NH})_3]\text{N}$, einem Titanimidnitrid

Elektronisch sehr ähnlich sollten Aurivillius-Phasen (Typ 1) dann mit Kupferoxid-Supraleitern sein, wenn das Übergangsmetall M in 1 nicht d^0 -, sondern d^1 - oder d^3 -konfiguriert vorliegt. Derartige Materialien sind möglicherweise supraleitend. Dieses errechnete Resultat könnte den Anstoß für weiterführende Experimente auf dem Gebiet der oxidischen Hoch- T_c -Supraleiter geben.



A = Bi_2O_2 ; B = elektropositives Metall; M = frühes Übergangsmetall;
O = Sauerstoff; n = Anzahl von oktaedrischen Schichten je Perowskit-Block

Die Bildung von Komplexen aus „weichen“ Lewis-Säuren und „harten“ Basen ist nach dem HSAB-Konzept nicht begünstigt. Überraschenderweise ließen sich dennoch aus Tris(ethen)nickel(o) und Aminen kristalline Komplexe vom Typ $[(\text{Amin})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ sowie ein Zweikern-Komplex $[(1,4\text{-Diazabicyclo}[2.2.2]octan)\text{Ni}_2(\text{C}_2\text{H}_4)_4]$ erhalten. Die Titelverbindung 1 ist hochsymmetrisch.

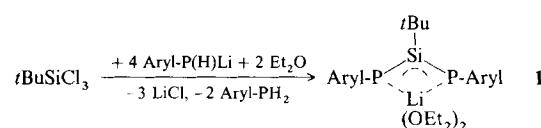


W. Kaschube, K. R. Pörschke*,
W. Bonrath, C. Krüger, G. Wilke

Angew. Chem. 101 (1989) 790 ... 792

Amin-bis(ethen)nickel(o)-Komplexe;
Struktur von 1-Azabicyclo[2.2.2]octan-bis(ethen)nickel(o)

Ein stabiles, delokalisiertes 3p-π-Bindungssystem liegt im Lithiumsalz 1 der Titelverbindung vor. 1 ist überraschend einfach zugänglich. Die Bildung des Heteroallylsystems wird durch die η^2 -Koordination des Lithiums sowie die kurzen P-Si-Bindungen belegt. Mit H_2O und mit Me_3SiCl reagiert 1 zu Spezies mit P=Si-Bindung (Aryl = 2,4,6-tBu₃C₆H₂).

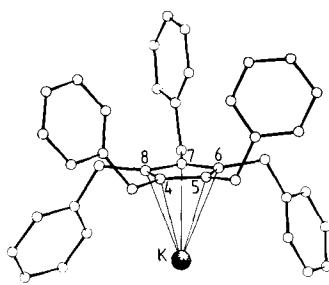


E. Niecke*, E. Klein, M. Nieger

Angew. Chem. 101 (1989) 792 ... 793

Synthese, Struktur und Reaktivität eines 1,3-Diphospho-2-silaallyl-Anions

Noch recht rar sind die strukturell aufgeklärten Organokaliumverbindungen. Ein neues Beispiel ist die Titelverbindung, in der K^\oplus η^5 an den Cyclopentadienyrring gebunden ist und von den O-Atomen dreier THF-Moleküle (nicht gezeigt) koordiniert wird. Die Anordnung der Benzylgruppen ermöglicht es, die Geometrie um das Kalium-Ion auch als trigonales, an zwei Flächen von Benzylgruppen überdachtes Prisma zu beschreiben.

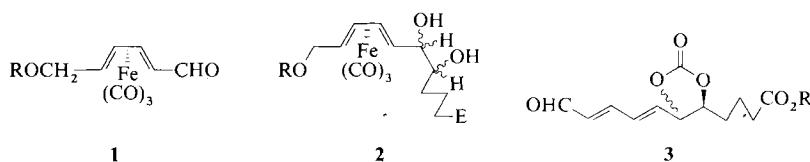


J. Lorberth*, S.-H. Shin, S. Wocadlo,
W. Massa

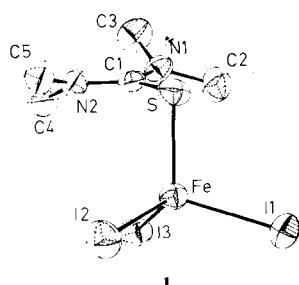
Angew. Chem. 101 (1989) 793 ... 794

Pentabenzylcyclopentadienylkalium · 3 THF, eine Organokaliumverbindung mit „Klavierstuhl“-Geometrie

Die hoch diastereoselektive Osmylierung einer C=C-Bindung in Nachbarschaft zu einem Komplexfragment ist der Schlüsselschritt des Aufbaus von **2** aus dem Butadien(tricarbonyl)eisen-Komplex **1**. Die Diole **2** lassen sich leicht in **3**, Schlüsselverbindungen der Synthese von 5,6-DiHETE und Lipoxin A₄ umwandeln. R = SiPh₂/Bu; R' = Me; E = CO₂Me.



FeI₂, I₂ und (Me₂N)₂CS sind die Ausgangsverbindungen für die Synthese von **1**, dem ersten Neutralkomplex von FeI₃. Diese Bildung von **1** macht es wahrscheinlich, daß entgegen der bisherigen Annahme FeI₃-Komplexe nicht thermodynamisch instabil sind, sondern nur durch im Überschuß vorhandenen Liganden zu Fe^{II}-Verbindungen reduziert werden.

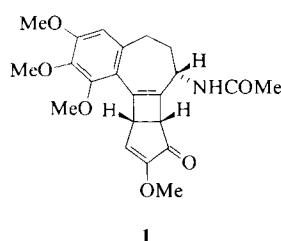


A. Gigou, J.-P. Lellouche,
J.-P. Beaucourt*, L. Toupet, R. Grée

Angew. Chem. 101 (1989) **794** ... 796

Ein neuer Weg zu Schlüsselbausteinen für die Synthese von 5,6-DiHETE und Lipoxin A₄

Off-resonance-Effekte in der 2D-INADEQUATE-NMR-Spektroskopie werden bestätigt, wenn statt einfacher Pulse zusammengesetzte Pulse verwendet werden. Zugleich wurde ein Anstieg der Signalintensität bis zum Dreifachen festgestellt. Damit können Lücken bei der Bestimmung des C-Gerüstes mit normaler INADEQUATE-Pulsfolge geschlossen werden. Eine erste Anwendung – Aufklärung der Struktur des Reaktionsprodukts aus **1** und Persäure – wird vorgestellt.

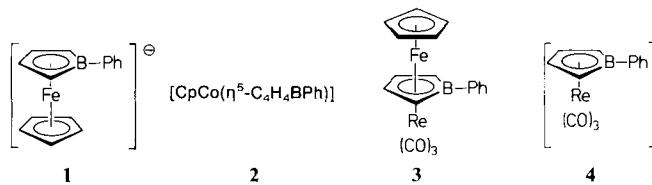


S. Pohl*, U. Bierbach,
W. Saak

Angew. Chem. 101 (1989) **796** ... 797

FeI₃SC(NMe₂)₂, ein neutrales Thioharnstoff-Komplex von Eisen(III)-iodid

Die ersten Borol-Komplexe und zugleich die ersten Tripeldeckerkomplexe von Rhenium und Iridium wurden durch Ringliganden-Übertragungen von **1** oder **2** über Tripeldecker-Zwischenstufen wie **3** zu Komplexen wie **4** zugänglich. Damit ist neben der bisher postulierten monofacialen auch eine difaciale Verbrückung bei solchen Übertragungen wahrscheinlich gemacht worden.

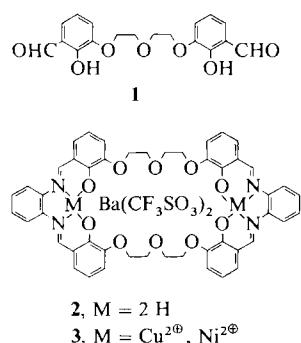


G. E. Herberich*, B. J. Dunne,
B. Heßner

Angew. Chem. 101 (1989) **798** ... 800

Tripeldeckerkomplexe als Zwischenstufen in Ringliganden-Übertragungen

Kurze Abstände zwischen den beiden Übergangsmetallzentren der dreikernigen Komplexe **3** werden durch die Cokomplexierung von Ba²⁺ bewirkt: Cu²⁺ · · · Cu²⁺ 3.50, Ni²⁺ · · · Ni²⁺ 3.42 Å. Der makrocyclische Ligand wird in Gegenwart von Ba²⁺ aus o-Phenyldiamin und **1** in Form des Komplexes **2** aufgebaut; aus diesem sind mit Kupfer- oder Nickelacetat die Komplexe **3** zugänglich.

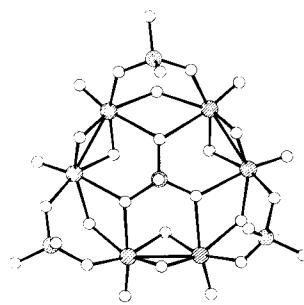


F. C. J. M. van Veggel, M. Bos,
S. Harkema, W. Verboom,
D. N. Reinhoudt*

Angew. Chem. 101 (1989) **800** ... 802

Heteronukleare dreikernige Komplexe eines makrocyclischen Liganden mit zwei „weichen“ (Cu²⁺, Ni²⁺) Metallzentren unter Cokomplexierung von Ba²⁺

Die Hydrothermalreaktion von Na_2MoO_4 , Mo , H_3PO_4 , Et_4NOH und H_2O ergibt den Titelkomplex, dessen Struktur durch Tetramere von $[\text{Mo}_6\text{P}_4\text{O}_{24}(\text{OH})_7]^{5-}$ -Einheiten **1 (Mo = gestrichelte, P = punktierte, O = leere Kreise) gekennzeichnet ist. Die komplexe Struktur des reduzierten Molybdänphosphats lässt sich durch die unterschiedliche Hydropophilie der MO_6^- - und PO_4^- -Bausteine erklären.**



1

Bestrahen von Proteinen in einer Nicotinsäure-Matrix mit dem 266 nm-Licht eines Nd-YAG-Lasers ermöglichte erstmals die massenspektrometrische Bestimmung von Molmassen bis 250 000 Dalton. Da zur Massenbestimmung auch die Peaks von mehrfach geladenen Molekül-Ionen und von Oligomer-Ionen herangezogen werden können, erreicht die Bestimmung eine Genauigkeit von ca. 0.1%. Das Potential der Methode wurde an β -D-Galactosidase, Glucose-Isomerase und Katalase demonstriert.

R. C. Haushalter*, F. W. Lai

Angew. Chem. 101 (1989) **802** ... 805

$[\text{Et}_4\text{N}]_6[\text{Na}_{14}\text{Mo}_{24}\text{P}_{17}\text{O}_{97}(\text{OH})_{31}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$, ein mit zwölf Na^+ -Ionen und einem H_3PO_4 -Molekül gefüllter Hohlräumcluster

M. Karas*, U. Bahr, A. Ingendoh, F. Hillenkamp

Angew. Chem. 101 (1989) **805** ... 806

Laserdesorptions-Massenspektrometrie von Proteinen mit Molmassen zwischen 100 000 und 250 000 Dalton

* Korrespondenzautor

Neue Bücher

Koordinationsverbindungen en gros und en detail

Comprehensive Coordination Chemistry. The Synthesis, Reactions, Properties and Applications of Coordination Compounds (7 Bände)

G. Wilkinson, R. Gillard, J. A. McCleverty

Carbocycle Construction in Terpene Synthesis

Tse-Lok Ho

Advanced Inorganic Chemistry (5. Aufl.)

F. A. Cotton, G. Wilkinson

Chemiluminescence

A. K. Campbell

P. Hofmann, F. H. Köhler, H. Schmidbaur, W. A. Herrmann, C. Krüger, H. P. Fritz
Angew. Chem. 101 (1989) **806**

G. Fráter
Angew. Chem. 101 (1989) **810**

W. Kaim
Angew. Chem. 101 (1989) **811**

D. Mendenhall
Angew. Chem. 101 (1989) **812**

Advanced Materials

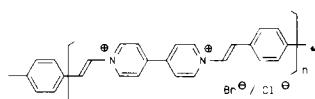
Review: High purity complex metal oxide powders with controlled compositions, size distributions and morphologies can be produced by aerosol processing. Regulated deposition of ceramic powders from a gas phase suspension leads to the formation of, for example, thick high- T_c superconductor films.

T. T. Kodas*

Angew. Chem. Adv. Mater. 101 (1989) **814** ... 826

Generation of Complex Metal Oxides by Aerosol Processes: Superconducting Ceramic Particles and Films

Communication: The title compound (see Figure) is a new, easily accessible π -conjugated viologen polymer. Properties of particular interest are its conductivity of $1 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ and electroactivity in the potential region from -0.1 to -0.6 V vs. Ag/AgCl.



A. Merz*, S. Reitmeier

Angew. Chem. Adv. Mater. 101 (1989) **827** ... 828

Poly-[N,N -(1,4-divinylbenzene- β,β' -diyl)-4,4'-bipyridinium dibromide], a Novel Conducting Viologen Polymer

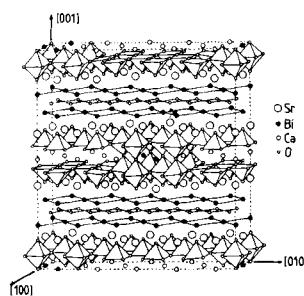
Communication: The advantages of *in situ* X-ray diffraction in clarifying the onset and nature of the distinct kinds of catalytic action exhibited by a lithium nickel oxide for the oxidation of methane at elevated temperatures are demonstrated. Active solids may possess structural features quite unlike those deduced from measurements conducted at ambient temperatures and pressures emphasizing the need for the development of *in situ* methods.

I. J. Pickering, P. J. Maddox,
J. M. Thomas*

Angew. Chem.
Adv. Mater. 101 (1989) 828 ... 830

Probing Changes in the Structure and Performance of a Lithium Nickel Oxide Catalyst by *in situ* X-ray Diffraction During the High-Temperature Oxidative Coupling of Methane

Communication: The structure of the 85 K Bi-Sr-Ca-Cu-O superconductor has been investigated by means of high resolution electron microscopy combined with image simulation. An ordered one-in-five substitution of calcium by bismuth ions is proposed as the explanation for the observed superlattice formation.

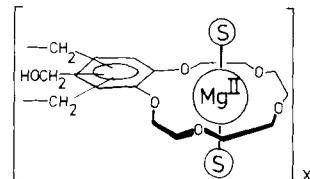


W. Zhou, A. I. Kirkland,
D. Mackay, A. R. Armstrong,
M. R. Harrison, D. A. Jefferson,
W. Y. Liang, P. P. Edwards*

Angew. Chem.
Adv. Mater. 101 (1989) 830 ... 833

High Resolution Electron Microscopy of the High- T_c Superconductor
 $\text{Bi}_{2+x}\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$

Communication: For the first time thin layers of polymer-metal complexes with crown ether ligands (see figure) have been applied as sensor materials for the detection of solvent vapors. The hydrophobic properties of these films enable the detection through conductivity measurements of even halogenated and aromatic hydrocarbons.



F. L. Dickert*, D. Zeltner

Angew. Chem.
Adv. Mater. 101 (1989) 833 ... 834

Polymer Benzo[15]crown-5 Complexes as Sensor Materials for Solvent Vapors – Aromatic Halogenated Hydrocarbons and Polar Solvents

Conference Reports: Martensitic transformations are first order structural phase transformations which occur in a range of crystalline solids. A recent meeting in this field in Bochum, FRG, is reviewed by N. Jost while W. Kaysser reports that Las Vegas was the scene of a conference on particle technology.

Angew. Chem.
Adv. Mater. 101 (1989) 835 ... 838

Book Reviews:

D. Behrens (Ed.): **DECHEMA Corrosion Handbook**, Vol. 3 reviewed by M. Stratman – T. Takagi: **Ionized-Cluster Beam Deposition and Epitaxy** reviewed by K. Ploog – M. B. Volf: **Mathematical Approach to Glass** reviewed by G. H. Frischat – R. W. Cahn (Ed.): **Encyclopedia of Materials Science and Engineering, Supplementary Volume 1** reviewed by W. A. Kaysser – K. S. Goto: **Solid State Electrochemistry and its Applications to Sensors and Electronic Devices** reviewed by F. Beck – K. K. Schuegraf: **Handbook of Thin-Film Deposition Processes and Techniques** reviewed by H. von Känel

Angew. Chem.
Adv. Mater. 101 (1989) 839 ... 842

Conference Calendar:

Angew. Chem.
Adv. Mater. 101 (1989) 843 ... 848

Neue Geräte und Chemikalien A-198

Bezugsquellen A-215

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