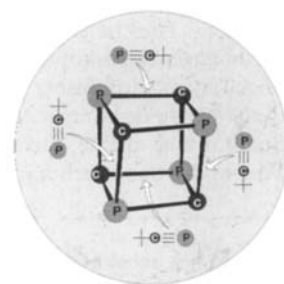


ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

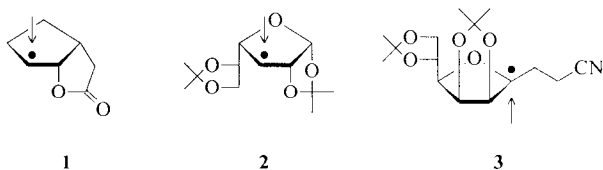
101 (1989) 8

Das Titelbild zeigt die Gerüststruktur von $(t\text{BuCP})_4$, des ersten Tetraphosphacubans, sowie schematisch die faszinierend einfache Entstehungsweise: der Phosphakohlenwasserstoff wird durch schlichtes Erhitzen von $t\text{BuC}\equiv\text{P}$ auf ca. 130°C erhalten. Mit dieser thermischen Cyclooligomerisierung eines Phosphalkins eröffnet sich eine neue Perspektive für die schon jetzt vielfältige Reaktivität dieser jungen Verbindungsklasse. Ferner zeichnet sich ab, daß nun, nachdem man die Chemie der polycyclischen Kohlenwasserstoffe bestens und die der Polyphosphane in Umrissen kennt, auch mit einer Chemie der polycyclischen Polyphosphakohlenwasserstoffe zu rechnen ist, die sicherlich wichtige neue Erkenntnisse über Strukturen und Bindungsverhältnisse bei Hauptgruppenelement-Verbindungen zeitigen wird. Mehr über $(t\text{BuCP})_4$ berichten M. Regitz et al. auf S. 1035ff. Titelbildgestaltung: Dipl.-Ing. Klaus Müller, Kaiserslautern.



Aufsätze

Intramolekulare Radikalreaktionen gehören seit einiger Zeit zum Methodenarsenal des präparativ arbeitenden Organikers. In jüngster Zeit bemüht man sich, auch intermolekulare Radikalreaktionen für gezielte Synthesen nutzbar zu machen. Bei der Umsetzung von Fünfring- und Sechsring-Radikalen mit Alkenen läßt sich die Diastereoselektivität durch sterische und stereoelektronische Effekte steuern. Beispielsweise führen bei den Radikalen **1–3** die zwei bzw. drei *cis*-ständigen Substituenten zum ausschließlichen *anti*-Angriff von Acrylnitril oder Acrylsäureester.

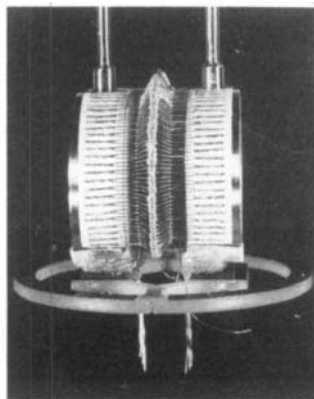


B. Giese *

Angew. Chem. 101 (1989) **993**... 1004

Stereoselektivität intermolekularer Radikalreaktionen [Neue synthetische Methoden (78)]

Für eine orientierende Charakterisierung der in wäßriger Lösung ablaufenden Strukturumwandlungen von Polynucleotiden, Peptiden, Proteinen und Lipiden ist häufig eine kalorimetrische Untersuchung nützlich. Es werden Aussagen über die Stabilität der Ausgangszustände und über die Kooperativität der Gesamtvorgänge erhalten, nicht zuletzt dank in neuerer Zeit erzielter meßtechnischer Fortschritte. Die Abbildung rechts zeigt ein in der Arbeitsgruppe des Autors entwickeltes „Differential-Power-Scanning“-Kalorimeter.

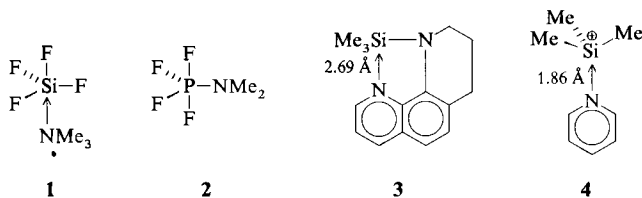


T. Ackermann *

Angew. Chem. 101 (1989) **1005**... 1016

Kalorimetrische Untersuchungen an Biopolymeren und Aggregaten von Phospholipiden

Eine Hilfe beim Verständnis der Strukturen vieler Hauptgruppenmetallverbindungen kann die Einteilung von Bindungen in kovalente und dative sein, beispielsweise um die unterschiedlichen Positionen des *N*-Substituenten in **1** und **2** oder den drastischen Unterschied in der Länge der dativen N–Si-Bindung in **3** und **4**, deren mittlere Si–C-Abstände sich nicht signifikant unterscheiden, zu erklären.



A. Haaland*

Angew. Chem. 101 (1989) **1017**...1032

Kovalente und dative Bindungen zu Hauptgruppenmetallen, eine nützliche Unterscheidung

Zuschriften

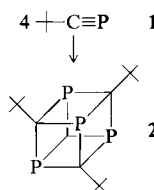
Die *in-situ*-Beobachtung der Wechselwirkung zwischen Eluent und stationärer Phase in chromatographischen Säulen wird erstmals durch NMR-Imaging ermöglicht. Dies ist eine Methode der Bildgebung auf Basis der magnetischen Resonanzspektroskopie, die in der Medizin bei der Kernspin-Tomographie angewendet wird, bisher aber kaum Eingang in die Chemie gefunden hat. Mit dieser Methode können Aussagen über den Zustand der Säule (z. B. Packungsqualität und -dichte, Strömungsprofile) gewonnen und Substanzen auf ihrem Weg in der Säule sichtbar gemacht werden.

E. Bayer*, W. Müller, M. Ilg, K. Albert

Angew. Chem. 101 (1989) **1033**...1035

Abbildung der chromatographischen Trennung mit NMR-Bildgebung (NMR-Imaging)

Eine bisher unbekannte Reaktionsmöglichkeit von Phosphaalkinen, die thermische Cyclotrimerisierung von **1**, führt in einem Schritt zur Titelverbindung **2** (65 h bei 130 °C in einem Glas-Druckgefäß ohne Lösungsmittel). **2** ist blaßgelb und luftbeständig. Außergewöhnlich sind die NMR-Signale der Käfig-Atome: $\delta(^{13}\text{C}) = -29.07$, $\delta(^{31}\text{P}) = +257.4$.

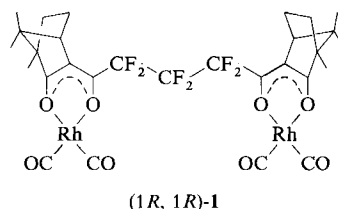


T. Wettling, J. Schneider, O. Wagner, C. G. Kreiter, M. Regitz*

Angew. Chem. 101 (1989) **1035**...1037

Tetra-*tert*-butyl-tetraphosphacuban – die erste thermische Cyclooligomerisierung eines Phosphaalkins

Interessante Effekte bei der Stapelung wurden beim chiralen zweikernigen Rhodium(I)-Komplex **1** beobachtet. Beide Metallatome sind Bestandteile einer einzigen eindimensionalen „Rhodiumkette“. Die Stapel bestehen abwechselnd aus zwei *P*- und zwei *M*-Helices. Als Folge von Stereoisomerie im Festzustand treten die energetisch unterschiedlichen Diastereomere (1*R*)-(P)-(1*R*) und (1*R*)-(M)-(1*R*) auf.

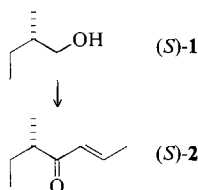


V. Schurig*, H. Gaus, P. Scheer, L. Walz, H. G. von Schnering

Angew. Chem. 101 (1989) **1037**...1039

Eindimensionale Metallketten in chiraler Umgebung – Kristallstruktur von helicalem Bis(dicarbonylrhodium(I))-3,3'-hexafluorglutaryl-bis-(1*R*)-campherat

Ein Naturstoff mit geringer und je nach Herkunft variabler Enantiomerenreinheit (*ee* = 55–63 %) ist das aliphatische Enon Filberton **2**, das aktive Prinzip des Haselnußaromas. Zur Zuordnung der (überwiegenden) absoluten Konfiguration [(*S*)] wurde (*S*)-**2** aus (*S*)-**1** synthetisiert. Bei **2** hat die Konfiguration entscheidenden Einfluß auf den Geruch.



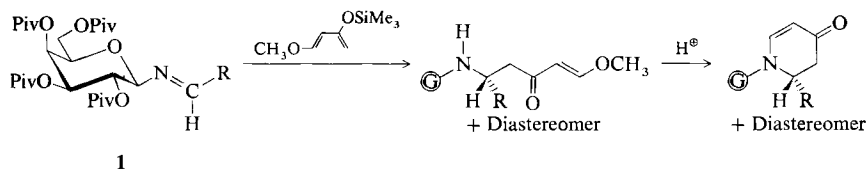
J. Jauch, D. Schmalzing, V. Schurig*, R. Emberger, R. Hopp, M. Köpsel, W. Silberzahn, P. Werkhoff

Angew. Chem. 101 (1989) **1039**...1041

Isolierung, Synthese und absolute Konfiguration von Filberton, dem aktiven Prinzip des Haselnußaromas

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 5 101011 104 VCHPUB; Telefax (305) 428-8201; Telephone (305) 428-5566 or (800) 422-8824. Second-class postage paid at Deerfield Beach FL 33441. Annual subscription price: US\$ 426.00 including postage and handling charges. Rate for individuals whose institution already subscribes, who are retired or self-employed consultants: \$ 165.00. — Printed in the Federal Republic of Germany.
U.S. POSTMASTER: Send address changes to ANGEWANDTE CHEMIE, 303 N.W. 12th Avenue, Deerfield Beach FL 33442-1788.

Reine Diastereomere in hoher Ausbeute können durch die unten skizzierte Reaktionsfolge nach Umkristallisation oder Chromatographie erhalten werden. Abgebildet ist der stereochemische Verlauf für R = *n*-Propyl, *p*-Chlorphenyl und 2-Furyl. 1, R = 3-Pyridyl, benötigt zwei Äquivalente ZnCl₂ zur Katalyse und reagiert stereochemisch entgegengesetzt. Auf der Basis dieser Reaktion sind (*S*)-Coniin und (*S*)-Anabasin enantiomerenrein zugänglich (1 ≡ Ⓢ – N = CHR).

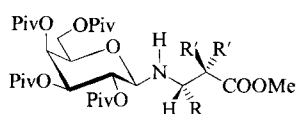


H. Kunz*, W. Pfrengle

Angew. Chem. 101 (1989) **1041**...1042

Kohlenhydrate als chirale Matrices: Stereoselektive Tandem-Mannich-Michael-Reaktionen zur Synthese von Piperidin-Alkaloiden

Die asymmetrische Synthese chiraler, N-unsubstituierter β-Aminosäuren, die als Bestandteile von Antibiotica und Naturstoffen interessieren, gelingt mit hoher Induktion, wenn Schiff-Basen (siehe 1 im obigen Beitrag) mit Silylketenacetalen umgesetzt werden. Die so erhaltenen Ester (siehe rechts) lassen sich zu β-Aminosäuren mit freier Aminogruppe hydrolisieren.

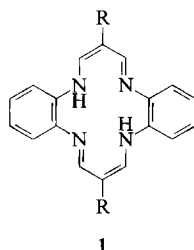


H. Kunz*, D. Schanzenbach

Angew. Chem. 101 (1989) **1042**...1043

Kohlenhydrate als chirale Matrices: Stereoselektive Synthese von β-Aminosäuren

Tetraaza[14]annulene haben ähnliche Eigenschaften wie Porphyrine und Phthalocyanine, lassen sich aber leichter mit kationischen Gruppen substituieren. R in den Titelverbindungen 1 ist ein N-gebundenes Pyridyl-Kation oder 4,4'-Bipyridinyl-Dikation. 1 und seine Metallkomplexe kommen z.B. als neue Redoxsysteme und als Modelle für organische Supraleiter infrage.

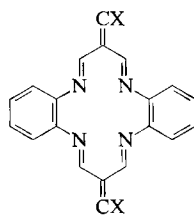


F. Adams, R. Gompper*, E. Kujath

Angew. Chem. 101 (1989) **1043**...1046

Di(1-pyridinio)- und Di(1-bipyridindio)-dihydrodibenzotetraaza[14]annulene

Ein Weg zu neuen Donoren für die Gewinnung organischer Metalle und Supraleiter könnte über die Titelverbindungen führen. Anders als beim vorstehenden Beitrag sind die kationischen Substituenten in 1 (siehe oben) über ein C-Atom mit dem Ring verknüpft. Beim nebenstehenden Deprotonierungsprodukt mit X = –S–CH=CH–S– handelt es sich um ein Homologes des „Parade-Donors“ Tetrathiafulvalen.

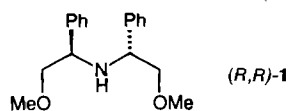


F. Adams, R. Gompper*

Angew. Chem. 101 (1989) **1046**...1048

Di(4-pyridinio)-, Di(2-benzothiazolio)-, Di(2-[1,3-dithiolylio])- und Diformyltetraaza[14]annulene sowie Tetraaza[14]annulenyl-homologe Tetrathiafulvalene

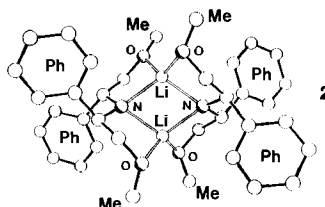
Das C₂-symmetrische (*R,R*)-Di-(α-methoxymethylbenzyl)amin 1, das aus (*R*)-Phenylglycinol und α-Methoxyacetophenon synthetisiert wurde, ergibt bei Metallierung mit *n*BuLi ein Lithiumamid, das im Festkörper und in Lösung als Dimer 2 vorliegt. 4-*tert*-Butylcyclohexanon konnte mit dem Lithiumamid asymmetrisch deprotoniert werden.



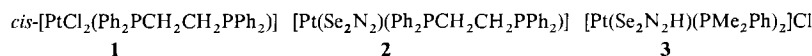
D. Barr, D. J. Berrisford, R. V. H. Jones, A. M. Z. Slawin, R. Snaith, J. F. Stoddart*, D. J. Williams

Angew. Chem. 101 (1989) **1048**...1051

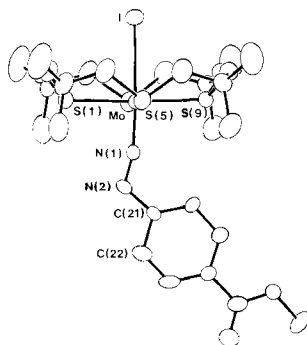
Ein neues, chirales, koordinationsfähiges Lithiumamid



Einen Aufschwung der Se-N-Chemie könnte die Synthese von komplexstabilisierten Se-N-Verbindungen in flüssigem Ammoniak bewirken, bei der das Arbeiten mit isoliertem, sehr instabilem Se_4N_4 vermieden werden kann. Werden zur Reaktionslösung aus SeCl_4 und flüssigem Ammoniak Komplexe wie **1** gegeben, kann man nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur Se-N-Metallacyclen wie **2** isolieren, die beispielsweise mit HBF_4 protoniert werden können. Die Röntgenstrukturanalyse des verwandten Komplexes **3** ergab im wesentlichen planare $\text{P}_2\text{PtSe}_2\text{N}_2$ -Einheiten, die parallel und überlappend gestapelt sind.



Präzedenzlose Reaktivität zeigt der N_2 -Ligand im Titelkomplex ($\text{Me}_8[16]\text{anS}_4 = 3,3,7,7,11,11,15,15$ -Octamethyl-1,5,9,13-tetrathiacyclohexadecan): Mit Arylhalogeniden und Benzylbromid reagiert er in Toluol bei Raumtemperatur ohne Bestrahlung zu Mo^{II} -Aryldiazenido- bzw. -Dibenzylhydrazido-Komplexen. Mit Methanol und Aceton entsteht NH_3 bzw. $\text{Me}_2\text{C}=\text{N}-\text{N}=\text{CMe}_2$; Phosphan-Analoga des Titelkomplexes gehen keine derartigen Reaktionen ein. Die Struktur des Diazenido-Komplexes $\text{trans-}[\text{MoI}(\text{N}_2\text{-}p\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{Me})(\text{Me}_8[16]\text{anS}_4)]$ ist rechts gezeigt.



P. F. Kelly, I. P. Parkin, A. M. Z. Slawin, D. J. Williams, J. D. Woollins*

Angew. Chem. 101 (1989) **1052**...1053

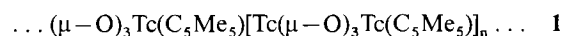
Platin-Komplexe der Anionen $\text{Se}_2\text{N}_2^{2-}$ und $\text{Se}_2\text{N}_2\text{H}^-$; Röntgenstrukturanalyse von $[\text{Pt}(\text{Se}_2\text{N}_2\text{H})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]\text{Cl}$

T. Yoshida*, T. Adachi, T. Ueda, M. Kaminaka, N. Sasaki, T. Higuchi, T. Aoshima, I. Mega, Y. Mizobe, M. Hidai*

Angew. Chem. 101 (1989) **1053**...1055

N-Arylierung und *N,N*-Dibenzylisierung von koordinativ gebundenem N_2 mit organischen Halogeniden; Unterschiede in der Reaktivität von $\text{trans-}[\text{Mo}(\text{N}_2)_2\text{-}(\text{Me}_8[16]\text{anS}_4)]$ und seinen Phosphan-Analoga

Zur polymeren "Polydecker-Verbindung" **1** und nicht zum erwarteten $[\text{Cp}^*\text{TcO}_3]$ reagiert $[\text{Cp}^*\text{Tc}(\text{CO})_3]$ mit H_2O_2 – anders als die analoge Rhenium-Verbindung, die $[\text{Cp}^*\text{ReO}_3]$ ergibt. In der Struktur von **1** sind jeweils zwei Tc-Atome durch drei μ -Oxoliganden verbrückt; der Abstand zwischen diesen Tc-Atomen ist außergewöhnlich kurz. Die Koordination der Tc-Atome wird durch Cp*-Ringe vervollständigt ($\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$).



B. Kanellakopulos*, B. Nuber, K. Raptis, M. L. Ziegler*

Angew. Chem. 101 (1989) **1055**...1056

Eine polymere Technetiumverbindung der Zusammensetzung $[\text{Tc}_2\text{O}_3(\text{C}_5\text{Me}_5)]_n$

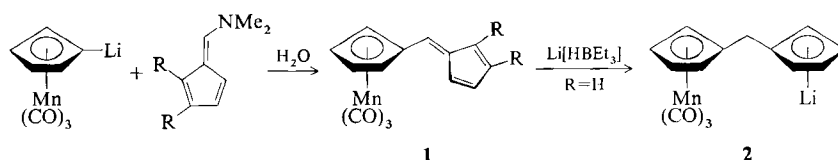
Wechselwirkungen im aktiven Zentrum der Glutathion-Reduktase wurden mit Rechnungen auf dem MNDO-Niveau (mit PM3-Parametrisierung) analysiert. Es zeigt sich, daß die Reaktionspartner im Enzym in idealer Weise für eine Hydridübertragung von NADPH auf FAD und für die nucleophile Öffnung einer Proteindisulfidbrücke durch FADH^\ominus angeordnet sind. Die Röntgenstrukturanalyse allein hätte als Basis für derartige Interpretationen nicht genügt.

R. Sustmann*, W. Sicking, G. E. Schulz*

Angew. Chem. 101 (1989) **1056**...1058

Das aktive Zentrum der Glutathion-Reduktase, ein Beispiel für Nahezu-Übergangsstrukturen

Um Metall-Metall-Wechselwirkungen in Hetero-Zweikern-Komplexen systematisch untersuchen zu können, sind zunächst übersichtliche, allgemeine Synthesewege erforderlich. Schlüsselzwischenstufe einer neuen Route ist **1**. Die Verbindung läßt sich via **2** zu Komplexen umsetzen, deren Metallzentren durch die Bis(cyclopentadienyl)methan-Brücke zusammengehalten werden.

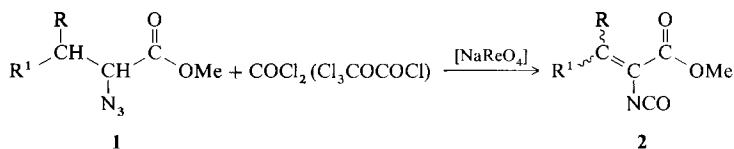


P. Härter*, G. Boguth, E. Herdtweck, J. Riede

Angew. Chem. 101 (1989) **1058**...1059

Erste heterodinucleare Komplexe mit Bis(cyclopentadienyl)methan-Brücken

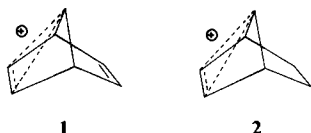
Die Perrhenat-katalysierte Zersetzung von α -Azidocarbonsäureestern 1 mit Phosgen oder Diphosgen machte die 2-Isocyanato-2-alkensäureester 2 einfach zugänglich. Sie gehen alle üblichen Additionsreaktionen an der Isocyanat-Gruppe ein, und der Ester mit $R = R^1 = H$ läßt sich zudem radikalisch polymerisieren und eignet sich als Dienophil bei Diels-Alder-Reaktionen. R, R^1 z. B. H, Me, Ph.



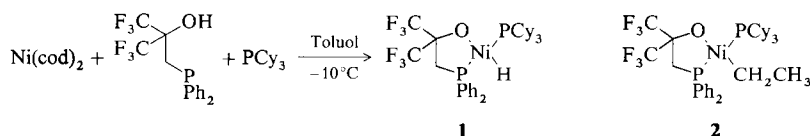
Die konfigurative Stabilität von Lithio(trifluormethyl)sulfonen wie 1 und 2 ist wesentlich höher als die der Analoga, die Ph statt CF_3 enthalten. 1, das erste optisch aktive Lithiosulfon (C_α wahrscheinlich tetraedisch koordiniert), ist bei tiefen Temperaturen optisch stabil. Die Synthese aus dem Sulfon und die Protonierung verlaufen unter Erhaltung der Konfiguration. $[2 \cdot \text{TMEDA}]_2$ (C_α planar koordiniert) hat eine sehr kurze C_α -S-Bindung.



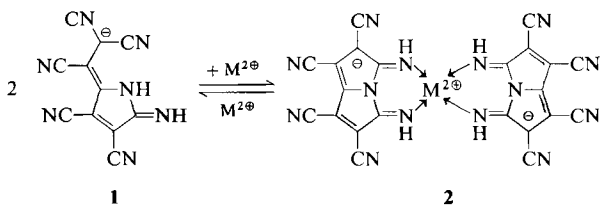
Nur C_s -symmetrisch ist die energetisch günstigste Struktur des 7-Norbornadienyl-Kations nach ab-initio-Rechnungen mit anspruchsvollen Basissätzen. Aus den theoretischen Strukturparametern berechnete ^{13}C -NMR-chemische Verschiebungen stimmen sowohl für 1 als auch für das Norbornenyl-Kation 2 gut mit den experimentellen Werten überein.



Der Aufbau von α -Olefinen aus Ethen in Gegenwart von Homogenkatalysatoren ist technisch von größter Bedeutung. Wie verläuft diese Reaktion? Modellversuche sprechen zugunsten des Nickelhydrid-Mechanismus: Mit Tricyclohexylphosphan (PCy_3) konnten die Komplexe 1 und 2 abgefangen werden.



Neue Komplexliganden sind in den Titelverbindungen 2 enthalten. Diese Verbindungen entstehen aus dem Anion 1, das in einer metallunterstützten Reaktion isomerisiert. An 2 ($\text{M} = \text{Cu}$) wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. 2 ($\text{M} = \text{Fe}$) kann leicht zum analogen Diaminopyrrolizidin- Fe^{II} -Komplex reduziert werden.



F. Effenberger*, C. Baumgartner,
J. Kühlwein

Angew. Chem. 101 (1989) **1059**...1061

2-Isocyanato-2-alkensäureester – Synthese und Reaktionen

H.-J. Gais*, G. Hellmann, H. Günther,
F. Lopez, H. J. Lindner, S. Braun

Angew. Chem. 101 (1989) **1061**...1063

Sind Lithiosulfone konfiguratativ stabil?

M. Bremer, K. Schötz,
P. von R. Schleyer*, U. Fleischer,
M. Schindler, W. Kutzelnigg, W. Koch,
P. Pulay

Angew. Chem. 101 (1989) **1063**...1067

Das 7-Norbornadienyl-Kation: die NMR/IGLO-Bestätigung seiner mit ab-initio-Methoden berechneten Struktur

U. Müller, W. Keim*, C. Krüger,
P. Betz

Angew. Chem. 101 (1989) **1066**...1067

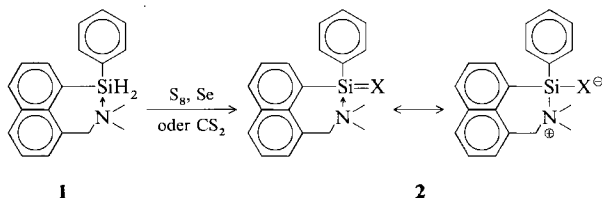
$[\{\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{O}\}\text{NiH}(\text{PCy}_3)]$: Hinweis auf einen Nickelhydrid-Mechanismus bei der Ethenoligomerisierung

M. Bonamico, V. Fares*, A. Flamini*,
P. Imperatori, N. Poli

Angew. Chem. 101 (1989) **1067**...1068

N-Analoga von Metallacetylacetonaten: Bis(1,2,6,7-tetracyan-3,5-diimino-3,5-dihydropyrrolizinido)metall(II) (Metall = Fe, Ni, Cu, Zn); Kristallstruktur der Kupferverbindung

Silanthione 2a und Silanselone 2b – durch intramolekulare Si←N-Koordination stabilisiert – sind wie unten angegeben erhalten worden. Bei **2a**, 1-Naphthyl statt Phenyl, weist die Röntgenstrukturanalyse auf einen starken zwitterionischen Charakter hin, der die unerwartet geringe Reaktivität gegenüber Nucleophilen und Elektrophilen erklären könnte (**a**, X = S; **b**, X = Se).



P. Arya, J. Boyer, F. Carré, R. Corriu*, G. Lanneau, J. Lapasset, M. Perrot, C. Priou

Angew. Chem. 101 (1989) **1069**...1071

Bildung und Reaktivität von Verbindungen mit Si-S- und Si-Se-Doppelbindungen; erste Röntgenstrukturanalyse eines Silanthions

Pd(OAc)₂/Bu₄NBr/K₂CO₃ und Dimethylformamid, das sind die Reaktionsbedingungen, unter denen Norbornen selektiv mit drei Molekülen Iodbenzol zu dem Kohlenwasserstoff **1** mit einer an ein Norbornengerüst anellierten 4-Phenyl-9,10-dihydrophenanthren-Einheit reagiert. Photocyclisierung und zwei Dehydrierungen wandeln **1** in hoher Ausbeute in das Norbornen-anellierte Benzo[e]pyren **2** um. Analoge Domino-Heck-Kupplungen wurden auch mit Deltacyclen, Inden und [2.2]Paracyclophan-1,9-dien beobachtet.



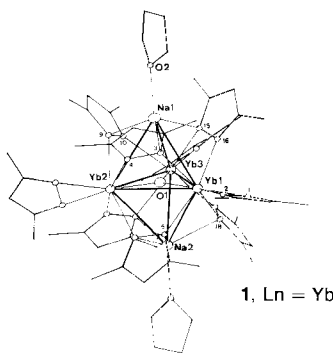
O. Reiser, M. Weber, A. de Meijere*

Angew. Chem. 101 (1989) **1071**...1072

Selektive 1:3-Kupplung von Norbornen und Iodbenzol; einfache Synthese Cycloaliphaten-anellierter Benzo[e]pyrene

Zwei axiale Natrium- und drei äquatoriale Lanthanoidatome um das interstitielle Sauerstoffatom kennzeichnen die trigonal-bipyramidalen Lanthanoid-Komplexe **1**, die aus Lanthanoidtrichloriden und Dimethylpyrazolnatrium entstehen, wenn das Lösungsmittel Spuren von Wasser enthält.

[Ln₃(μ-pzMe₂)₆(η²-pzMe₂)₃(μ₃-O)Na₂(thf)₂]
1, Ln = Y, Ho, Yb, Lu

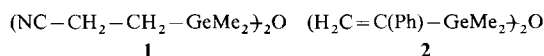


H. Schumann*, P. R. Lee, J. Loebel

Angew. Chem. 101 (1989) **1073**...1074

Trigonal-bipyramidale Lanthanoid-Komplexe mit interstitiellem Sauerstoffatom

Restwasser auf ausgeheizten (!) Glasoberflächen kann einen Reaktionsverlauf entscheidend beeinflussen. Das zeigten die Umsetzungen von Me₂Ge mit Alkenen wie Acrylnitril und Alkinen wie Phenylacetylen in „wasserfreiem“ Milieu, die in schlechten Ausbeuten **1** bzw. **2** lieferten. Reaktion in Gegenwart von Wasser und Kieselgel lieferte **1** und **2** nahezu quantitativ, während Wasser allein die Ausbeute nicht erhöhte. Dies spricht für acide H-Atome, die durch Reaktion des Wassers mit der Kieselgeloberfläche entstehen, als unabdingbare Voraussetzung für die Reaktion der eigentlich erwarteten Produkte mit Wasser.

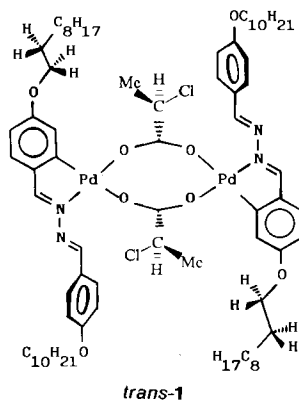


W. P. Neumann*, H. Sakurai*, G. Billeb, H. Brauer, J. Köcher, S. Viebahn

Angew. Chem. 101 (1989) **1074**...1076

Addition von freiem Me₂Ge: an Alkene und Alkine in Gegenwart von Wasser auf Glasoberflächen

Ein neuartiger Typ mesogener Moleküle und eine einfache Einführung von Chiralität in flüssigkristalline Verbindungen – beides ist mit dem dachförmigen **1** verwirklicht, das als Gemisch dreier Diastereomere anfällt. **1** weist eine S_C^* -Mesophase zwischen 102 und 119 °C auf, und sein Schaltverhalten im elektrischen Feld folgt dem für ferroelektrische Flüssigkristalle charakteristischen Gesetz.

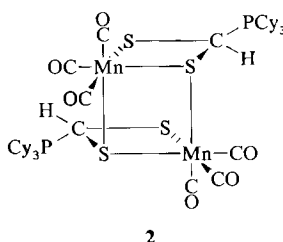
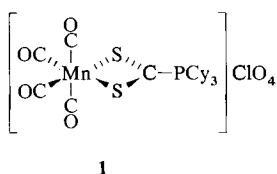


P. Espinet*, J. Etxebarria, M. Marcos, J. Pérez, A. Remón, J. L. Serrano*

Angew. Chem. 101 (1989) 1076...1078

Ein neuer Weg zu ferroelektrischen Flüssigkristallen; die erste Organoübergangsmetall-Verbindung mit diesem Verhalten

Gleichzeitig η^2 -Chelat- und η^1 -Brückenligand sind die beiden Dithioliganden in **2**, das bei der Reaktion von **1** mit NaBH_4 entsteht. Die Elektronenbilanz ergibt, daß das Addukt $[\text{Cy}_3\text{P}-\text{CHS}_2]^\ominus$ als 5e-Ligand fungieren muß. Die cisoide Anordnung der Liganden in **2** wird vermutlich durch attraktive Wechselwirkungen zwischen den zentralen H-Atomen und den Mn- und S-Atomen begünstigt (Cy = cyclo- C_6H_{11}).

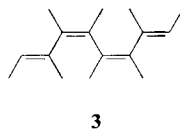
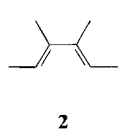
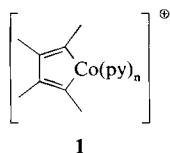


D. Miguel, J. A. Miguel, V. Riera*, X. Soláns

Angew. Chem. 101 (1989) 1078...1079

Ein Phosphan-Dithioformiat-Addukt als verbrückender 5e-Ligand in $[\text{Mn}_2(\text{CO})_6\{\text{S}_2\text{C}(\text{H})\text{P}(\text{cyclo-}\text{C}_6\text{H}_{11})_3\}_2]$

Pyridin-unterstützte H_2 -Addition an kationische Cobaltacyklen wie **1** dürfte die Ursache dafür sein, daß Alkine in Gegenwart von H_2 und $[\text{Co}(\text{py})_6]^\oplus$ vorwiegend reduktiv oligomerisieren, während $[\text{Co}(\text{py})_6]^\oplus$ allein ihre Cyclotrimerisierung zu Arenen katalysiert. Aus 2-Butin entstanden beispielsweise das konjugierte Dien **2**, ein konjugiertes Trien und das Tetraen **3**.

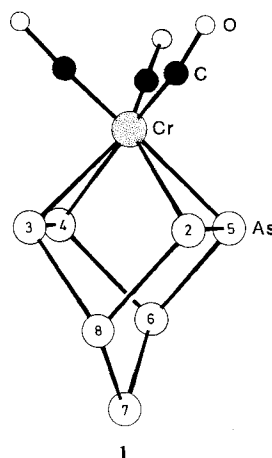


P. Biagini, A. M. Caporusso, T. Funaioli, G. Fachinetti*

Angew. Chem. 101 (1989) 1079...1081

Hydroooligomerisierung von Alkinen – eine neue katalytische Reaktion mit $[\text{Co}(\text{py})_6]^\oplus$ als Promotor in Gegenwart von Wasserstoff

Der mit Norbornadien vergleichbare Vierelektronen-Donor As_7^\ominus ist Bestandteil des orangefarbenen Übergangsmetall-Clusteranions **1**, das bei der Umsetzung von Rb_3As_7 mit Tricarbonyl(η^6 -mesitylen)chrom entsteht. Niedrige CO-Streckschwingungsfrequenzen im IR-Spektrum sowie kurze Cr-C-Bindungen belegen, daß ein signifikanter Anteil der Elektronendichte auf das Cr-Atom übertragen wird.

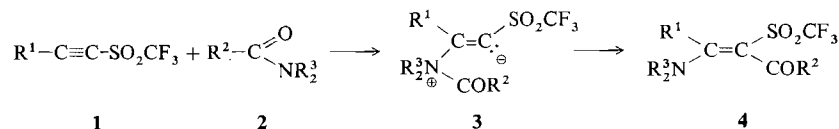


B. W. Eichhorn, R. C. Haushalter*, J. C. Huffman

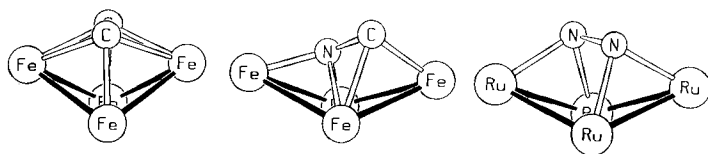
Angew. Chem. 101 (1989) 1081...1083

$[\text{As}_7\text{Cr}(\text{CO})_3]^{3\ominus}$ aus $\text{As}_7^{3\ominus}$ – eine anorganische Nortricyclan-Norbornadien-Umwandlung

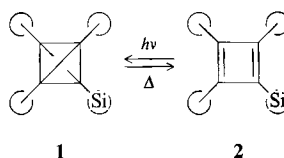
„Push-pull“-Verbindungen **4** in guten Ausbeuten liefert die ungewöhnliche Addition von Carbonsäureamiden **2** an die äußerst reaktiven Alkyltrifluormethylsulfone **1**. Entscheidend für den Ablauf dieser Reaktion ist die Aktivierung der Dreifachbindung in **1** durch die F_3CSO_2 -Gruppe. Dimethylsulfoxid addiert sich ebenfalls spontan an **1**. (R^1 = Alkyl, Aryl; R^2 = H, Me; R^3 = Alkyl)



Die photochemische Erzeugung von $M(CO)_3$ -Fragmenten aus einfachen Carbonylkomplexen und ihre Addition an $X=Y$ -verbrückte Dreikerncluster bietet einen allgemeinen Weg zu Vierkernclustern, die eine Schmetterlingsgerüststruktur haben, die im Detail von Art und Elektronenzahl des ungesättigten Liganden XY abhängt (siehe Bild). Durch eine derartige Clustervergrößerung sollte sich die Reaktivität der Liganden XY so verändern lassen, daß präparativ nützliche Umwandlungen möglich werden.



Eine verblüffend hohe Stabilität, die nicht allein durch einen „Korsett-Effekt“ zu erklären ist, kennzeichnet das neue Tetraeder **1** (\bigcirc = *t*Bu, \bigoplus = SiMe₃), das bei 162 °C schmilzt und erst bei ca. 180 °C in das Cyclobutadien **2** übergeht. Die SiMe₃-Gruppe dürfte wesentlich zur Stabilisierung beitragen, außerdem könnte sie eine weitere Funktionalisierung des Tetraeders ermöglichen.



M. Hanack*, B. Wilhelm

Angew. Chem. 101 (1989) **1083**...1084

Addition von Carbonsäureamiden an Alkyltrifluormethylsulfone

H. Bantel, B. Hansert, A. K. Powell, M. Tasi, H. Vahrenkamp*

Angew. Chem. 101 (1989) **1084**...1085

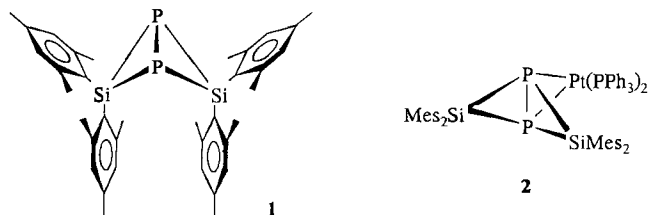
Ein systematischer Zugang zu $[M_4(CO)_{12}(\mu_4-XY)]$ -Clustern vom Schmetterlingstyp

G. Maier*, D. Born

Angew. Chem. 101 (1989) **1085**...1087

Tri-*tert*-butyl(trimethylsilyl)tricyclo[1.1.0.0^{2,4}]butan –, ein zweites Tetraeder-Derivat

Die Umsetzung von weißem Phosphor mit Dimesityldisilen in Toluol bei 40 °C ergibt in 87 % Ausbeute das P_2Si_2 -Bicyclobutan **1**, das mit $[(PPh_3)_2Pt(C_2H_4)]$ zum Hetero[1.1.1]propellan **2** weiterreagiert.

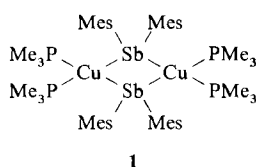


M. Driess, A. D. Fanta, D. Powell, R. West*

Angew. Chem. 101 (1989) **1087**...1088

Synthese, Charakterisierung und Komplexierung eines ungewöhnlichen P_2Si_2 -Bicyclobutans mit Schmetterlingsstruktur: 2,2,4,4-Tetramesityl-1,3-diphospho-2,4-disilabicyclo[1.1.0]butan

Ein planares Cu_2Sb_2 -Gerüst kennzeichnet die Struktur des Titelkomplexes **1**, der unter Licht- und Luftausschluß im kristallinen Zustand mäßig stabil ist, sich in Lösung aber rasch zersetzt. Das Cu^I -Antimonid wurde durch Lithiierung von Mes_2SbH mit *n*BuLi und anschließende Umsetzung mit CuCl und Me_3P in THF hergestellt. Mes_2SbH , dessen Struktur gleichfalls bestimmt wurde, erhielt man aus Mes_3Sb durch Reduktion mit Li-Pulver und Protonierung mit Me_3NHCl .

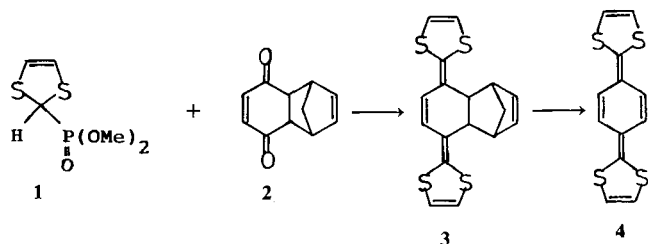


A. H. Cowley*, R. A. Jones*, C. M. Nunn, D. L. Westmoreland

Angew. Chem. 101 (1989) **1089**...1090

$[Mes_2SbCu(PMe_3)_2]_2$, das erste Cu^I -Antimonid

Bessere Elektronendonoren als TTF sind chinoide Analoga, deren Prototyp **4** jetzt erstmals synthetisiert werden konnte. Wittig-Horner-Reaktion des Dithiol-Derivats **1** mit dem Cyclopentadien-Addukt von Benzochinon, **2**, ergibt **3**, das durch Retro-Diels-Alder-Reaktion zu **4** – dunkelrote Kristalle – gespalten werden kann. TTF wird bei +0.28 und +0.64 V (vs. SCE) oxidiert, **1** aber schon bei –0.11 und –0.04 V (vs. SCE).

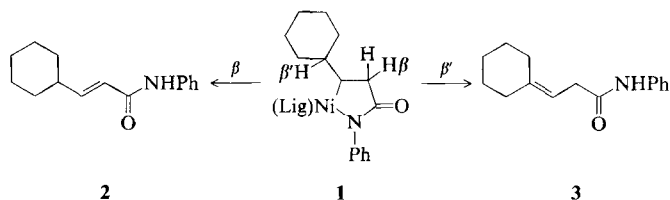


Y. Yamashita*, Y. Kobayashi, T. Miyashi

Angew. Chem. 101 (1989) **1090**...1091

p-Chinodimethan-Analoga von Tetra-thiafulvalen

Aus Isocyanaten und monosubstituierten Alkenen entstehen an (Lig)Ni⁰ unter C-C-Kupplung Azanickelacyclen wie **1**. Durch gezielte Variation der Liganden (Lig) sowie Ausnutzung sterischer und/oder elektronischer Effekte kann entweder das β-H-Atom am Ring oder das exocyclische β'-H-Atom aktiviert werden; in Folgereaktionen entstehen dann mit hoher Selektivität katalytisch die beiden isomeren Carbonsäureamide **2** bzw. **3**.

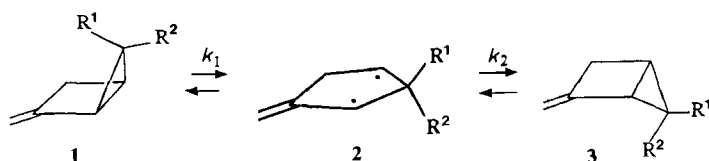


H. Hoberg*, D. Guhl

Angew. Chem. 101 (1989) **1091**...1092

Nickel(0)-katalysierte Herstellung isomerer Carbonsäureamide – ligandgesteuerte β-H- oder β'-H-Eliminierung

Bei der intramolekularen Rekombination von Diradikalen ist die Energiebarriere sehr stark von deren Struktur abhängig. Für das Titeldiradikal **2** konnte mit der Sauerstoffabfangreaktion eine Barriere von nur 2.4 kcal mol⁻¹ bestimmt werden. Es ist das erste Mal, daß eine derart kleine Energiedelle kinetisch exakt gemessen wurde.



W. R. Roth*, F. Bauer, K. Braun, R. Offerhaus

Angew. Chem. 101 (1989) **1092**...1094

Energiedelle von Diradikalen; 4-Methylen-1,3-cyclopentandiyl

* Korrespondenzautor

Neue Bücher

Advances in Boron and the Boranes

J. F. Liebman, A. Greenberg

Analytical Artifacts: GC, MS, HPLC, TLC and PC

B. S. Middleditch

Vom Radiothor zur Uranspaltung. Eine wissenschaftliche Selbstbiographie

O. Hahn

Chemical Carcinogens. Activation Mechanisms, Structural and Electronic Factors, and Reactivity

P. Politzer, F. J. Martin, Jr.

Theory and Methods of Calculation of Molecular Spectra

L. A. Gribov, W. J. Orville-Thomas

Art in Organic Synthesis

N. Anand, J. S. Bindra, S. Ranganathan

P. Paetzold

Angew. Chem. 101 (1989) **1095**

H. Engelhardt

Angew. Chem. 101 (1989) **1096**

G. Herrmann

Angew. Chem. 101 (1989) **1097**

G. Boche

Angew. Chem. 101 (1989) **1098**

L. S. Cederbaum

Angew. Chem. 101 (1989) **1099**

W.-D. Fessner

Angew. Chem. 101 (1989) **1099**

Editorial Essay: The funding of the materials science research effort in British universities and polytechnics has recently been reorganized with the founding of the Materials Science and Engineering Commission of the SERC. The chairman of the committee assesses Britain's performance in materials science and outlines the aims and objectives of the funding bodies in the UK.

C. J. Humphreys*

Angew. Chem.
Adv. Mater. 101 (1989) **1103**...1104

Materials Science and Engineering in Britain

Review: The presidential address to the chemistry section of the British Association for the Advancement of Science (BAAS) to be given in Sheffield in September, by John M. Thomas (see picture) concentrates on the roles that catalysts play in chemical synthesis both in industry and in a biological environment.



J. M. Thomas*

Angew. Chem.
Adv. Mater. 101 (1989) **1105**...1114

Advanced Catalysts: Interfaces in the Physical and Biological Sciences

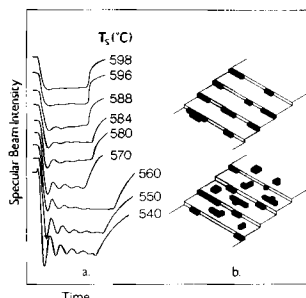
Review: The future of mankind will be influenced by our attitudes towards the overuse of today's materials and to the development and exploitation of new ones. Current supply and demand trends are analyzed and themes of future significance are examined, which include microstructure control and the design of functional materials.

E. D. Hondros*, E. Bullock*

Angew. Chem.
Adv. Mater. 101 (1989) **1114**...1123

Materials for the Next Millenium

Review: Semiconductor properties resulting from quantum confinement effects can be engineered using molecular beam epitaxy (MBE), a method of depositing materials in thin films. The dynamics of thin film growth are examined, the production of quantum wells, superlattices and quantum wires is described and recent modifications to the method, based on flux interruption, are reported.

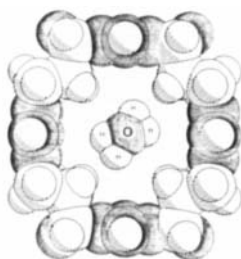


B. A. Joyce*

Angew. Chem.
Adv. Mater. 101 (1989) **1124**...1129

Tailoring Semiconductor Crystals to Atomic Dimensions

Review: The synthesis of molecular cages, belts and strips opens up new areas of technology for exploitation. Solvent specific sensors are one possible use of cage molecules called carcerands (see figure). A series of Diels-Alder reactions under tight stereochemical control are used in a remarkably efficient manner to produce the structures.



F. H. Kohnke, J. P. Mathias,
J. F. Stoddart*

Angew. Chem.
Adv. Mater. 101 (1989) **1129**...1136

Structure-Directed Synthesis of New Organic Materials

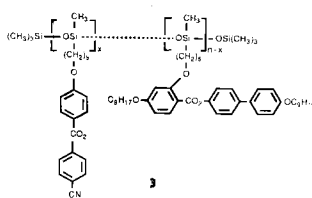
Review: Thin film epitaxial semiconductor structures of widely varying but controlled compositions and thickness can be prepared using MOCVD. The performance of the method is gauged against molecular beam epitaxy (MBE) and spray pyrolysis, and comment is made on the direction in which this area of research is going, for example, towards the processing of high- T_c superconductors and ferroelectric oxides.

J. O. Williams*

Angew. Chem.
Adv. Mater. 101 (1989) **1136**...1146

Metal Organic Chemical Vapor Deposition (MOCVD)—Perspectives and Prospects

Communication: Liquid crystals based on polysiloxane copolymers (see figure) with well defined physical characteristics have been synthesized by varying the type and ratio of the laterally attached mesogenic side chains. Applications in integrated optics and optical storage are envisaged.

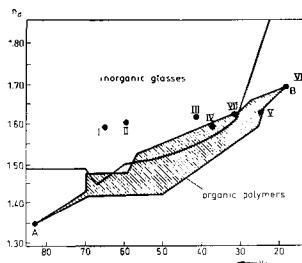


G. W. Gray*, J. S. Hill, D. Lacey

Angew. Chem.
Adv. Mater. 101 (1989) 1146...1148

Siloxane Copolymers with Laterally and Terminally Attached Mesogenic Side Chains

Communication: Organic Polyelectrolytes (I-VII) known as Ionenes, with unique combinations of high refractive index (N_D) and high Abbe number (V_D , see figure) now compete with inorganic glasses for application in optics. Variation of the counterions allows the tuning of their chemical and optical properties.



H.-U. Simmrock, A. Mathy, L. Dominguez, W. H. Meyer*, G. Wegner

Angew. Chem.
Adv. Mater. 101 (1989) 1148...1149

Polymers with a High Refractive Index and Low Optical Dispersion

Research News: The hitherto mysterious relationship between the quantum and classical descriptions of solid state dynamic processes has been reexamined recently. It has been found that quantum theory has been missing important features such as symmetry breaking and Berry's phase, the incorporation of which does away with the rather fuzzy Copenhagen interpretation and rationalizes solid state behavior.

S. Clough*

Angew. Chem.
Adv. Mater. 101 (1989) 1150...1152

Gauge Theory — A New Outlook on Solid State Dynamics

Research News: The lack of electrical conductivity and the constant molecular mobility of organic molecules have, in the past, restricted the successful imaging of these systems by STM. Recently, however, a number of new organic systems have been imaged. Jürgen Rabe reports on these new developments and in the future will write regularly for ADVANCED MATERIALS on surface analysis techniques especially scanning microscopy methods.

J. P. Rabe*

Angew. Chem.
Adv. Mater. 101 (1989) 1153...1154

Imaging Organic Molecules with the Scanning Tunneling Microscope

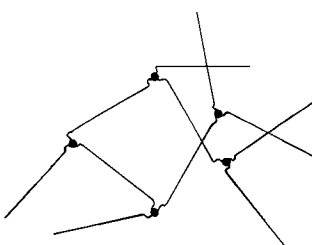
Research News: A slight mismatch between the lattice parameters of two intergrown "coherent" phases can cause internal stresses within a two phase alloy which can modify the shapes of the dispersed phase particles. Recent studies by both metallurgists and geologists have been aimed at understanding this and other stress related phenomena.

R. W. Cahn*

Angew. Chem.
Adv. Mater. 101 (1989) 1154...1156

Phase Equilibria under Stress

Research News: Rubber elasticity in macromolecules on which the tire industry (for example) relies is the result of the arrangement of the polymer chains as shown in the figure, crosslinked, and connected by flexible hinges. In two recent publications a theory describing this elasticity has been proposed. Matthias Ballauff reviews this new work and will, in the future, run a regular column in ADVANCED MATERIALS on polymer related topics.



M. Ballauff*

Angew. Chem.
Adv. Mater. 101 (1989) 1156...1157

Networks Composed of Rigid Rod Polymers

Conference Reports 1158

Book Reviews 1163

Conference Calendar 1167

Neue Geräte und Chemikalien A-270

Bezugsquellen A-287

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

"You guys are always ahead of time" war einer der ersten Kommentare zu ADVANCED MATERIALS, das in diesem Heft zum 14. Mal enthalten ist. Von Anfang an stieß ADVANCED MATERIALS auf sehr großes Interesse bei den Lesern und auf starke Resonanz bei Autoren. Vom zweimonatlichen Erscheinen mußte deshalb rasch auf monatliches umgestellt werden, und im Laufe dieses Jahres ist der Umfang stetig weiter gewachsen. Seit Juni werden neben Editorial Essays, Reviews, Research News und Conference Reports auch Short Communications publiziert.

Angesichts der zunehmenden Bedeutung der interdisziplinären Materialforschung wollen wir das rasche Wachstum von ADVANCED MATERIALS fördern. Deshalb wird ADVANCED MATERIALS, das ja auch schon jetzt separat beziehbar ist, mit Beginn des kommenden Jahres ganz verselbständigt. Dann können wir Sie noch intensiver und aktueller über Entwicklungen in der Polymer- und Keramikforschung, bei dünnen Filmen und Flüssigkristallen, Sensoren und Katalysatoren, Superlegierungen, Supraleitern etc. informieren. PS: Bestellen Sie (oder Ihr Bibliothekar) rechtzeitig ADVANCED MATERIALS für 1990.

ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

Kuratorium:

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

Chefredakteur: Peter Göllitz

Redakteurinnen: Gerlinde Kruse, Ulrike Quabeck,
Elisabeth Weber

Redaktionsassistentin: Eva Schweikart

Redaktion:

Postfach 10 11 61, D-6940 Weinheim
Tel. (06201) 602-315
Telex 465 516 vchwh d
Telefax (06201) 602328

Anzeigenabteilung:

Postfach 10 11 61, D-6940 Weinheim
Tel. (06201) 606131
Telex 467155 vchwh d
Telefax (06201) 606184

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 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 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 eingehen.

Gedruckt auf säurefreiem Papier

Verlag:

VCH Verlagsgesellschaft
Postfach 10 11 61, D-6940 Weinheim
Tel. (06201) 602-0
Telex 465 516 vchwh d
Telefax (06201) 602328

Angewandte on line

Seit dem 1. April 1989 ist der gesamte Text der ANGEWANDTEN CHEMIE International Edition in English rückwirkend ab Januar 1988 über STN International on line verfügbar. STN steht für „The Scientific and Technical Information Network“ und wird in Nordamerika von Chemical Abstracts Service, in Europa vom FIZ Karlsruhe und in Japan vom Japanischen Informationszentrum für Wissenschaft und Technik betrieben. Die englische Ausgabe der ANGEWANDTEN CHEMIE kann unter dem File-Code CJVCH on line für Recherchen genutzt oder auch schlicht gelesen werden.