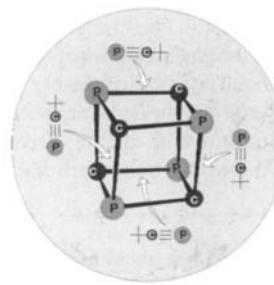


# ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben  
von der Gesellschaft  
Deutscher Chemiker

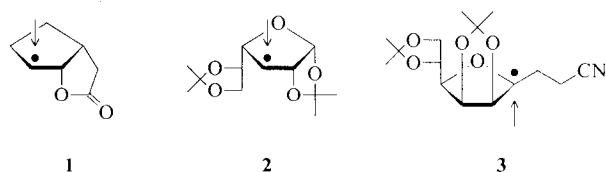
101 (1989) 8

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 Phosphaalkins 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 Hauptgruppen-Element-Verbindungen zeitigen wird. Mehr über  $(t\text{BuCP})_4$  berichten M. Regitz et al. auf S. 1035ff. Titelbildgestaltung: Dipl.-Ing. Klaus Müller, Kaiserslautern.

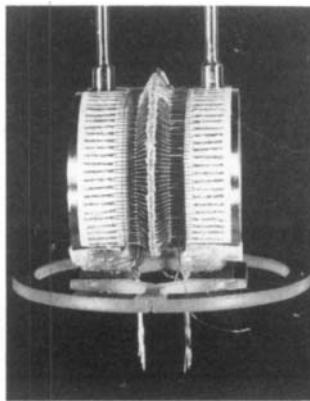


## Aufsätze

**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.



Für eine orientierende Charakterisierung der in wässriger Lösung ablaufenden Strukturumwandlungen von Polynukleotiden, 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.



B. Giese \*

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

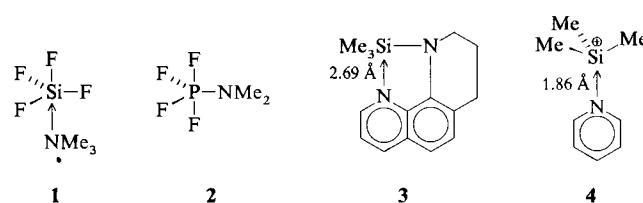
Stereoselektivität intermolekularer Radikalreaktionen [Neue synthetische Methoden (78)]

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 dative N-Si-Bindung in **3** und **4**, deren mittlere Si-C-Abstände sich nicht signifikant unterscheiden, zu erklären.



A. Haaland\*

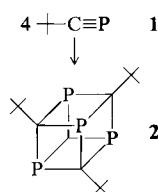
*Angew. Chem. 101* (1989) **1017** ... 1032

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.

Eine bisher unbekannte Reaktionsmöglichkeit von Phosphaalkinen, die thermische Cyclotramerisierung 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:  $\delta(^{13}\text{C}) = -29.07$ ,  $\delta(^{31}\text{P}) = +257.4$ .

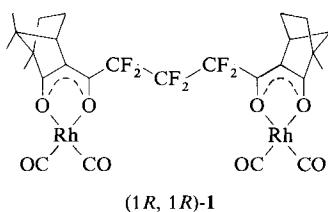


E. Bayer\*, W. Müller, M. Ilg, K. Albert

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

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

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 (*1R*)-(P)-(*1R*) und (*1R*)-(M)-(*1R*) auf.

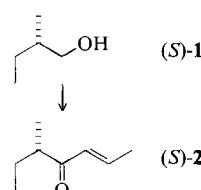


T. Wetting, J. Schneider, O. Wagner, C. G. Kreiter, M. Regitz\*

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

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

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.



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

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

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

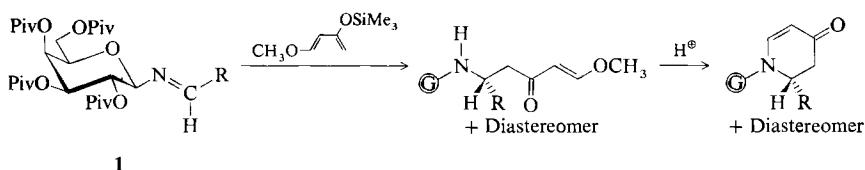
J. Jauch, D. Schmalzing, V. Schurig\*, R. Emberger, R. Hopp, M. Köpsel, W. Silberzahn, P. Werkhoff

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

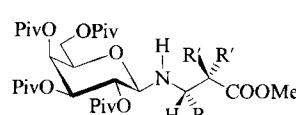
Isolierung, Synthese und absolute Konfiguration von Filberton, dem aktiven Prinzip des Haselnußaromas

**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 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.

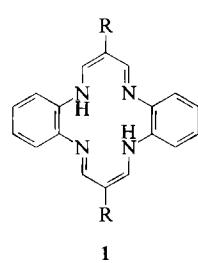
**Reine Diastereomere in hoher Ausbeute** können durch die unten skizzierte Reaktionsfolge nach Umkristallisation oder Chromatographie erhalten werden. Abgebildet ist der stereochemische Verlauf für R = *n*-Propyl, *p*-Chlorphenyl und 2-Furyl. 1, R = 3-Pyridyl, benötigt zwei Äquivalente ZnCl<sub>2</sub>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



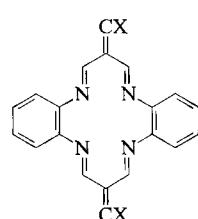
**Die asymmetrische Synthese chiraler, *N*-unsubstituierter  $\beta$ -Aminosäuren**, die als Bestandteile von Antibiotika und Naturstoffen interessieren, gelingt mit hoher Induktion, wenn Schiff-Basen (siehe 1 im obigen Beitrag) mit Silyketenacetalen umgesetzt werden. Die so erhaltenen Ester (siehe rechts) lassen sich zu  $\beta$ -Aminosäuren mit freier Aminogruppe hydrolyseren.



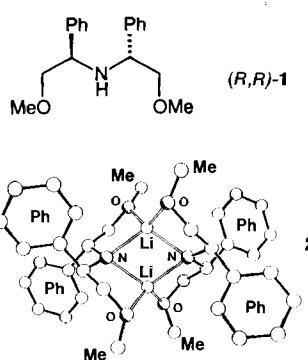
**Tetraaza[14]annulene** haben ähnliche Eigenchaften wie Porphyrine und Phthalocyanine, lassen sich aber leichter mit kationischen Gruppen substituieren. R in den Titelverbindungen 1 ist ein *N*-gebundenes Pyridyl-Kation oder 4,4'-Bipyridinyl-Dikation. 1 und seine Metallkomplexe kommen z.B. als neue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



**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 =  $-\text{S}-\text{CH}=\text{CH}-\text{S}-$  handelt es sich um ein Homologes des „Parade-Donors“ Tetrathiafulvalen.



**Das *C*<sub>2</sub>-symmetrische (*R,R*)-Di-( $\alpha$ -methoxy-methylbenzyl)amin 1**, das aus (*R*)-Phenylglycinol und  $\alpha$ -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.



H. Kunz\*, W. Pfrengle

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

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

H. Kunz\*, D. Schanzenbach

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

Kohlenhydrate als chirale Matrices: Stereoselektive Synthese von  $\beta$ -Aminosäuren

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

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

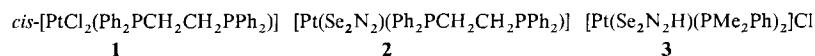
Di(1-pyridinio)- und Di(1-bipyridindio)-dihydrodibenzotetraaza[14]annulene

F. Adams, R. Gompper\*

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

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

**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  $\text{Se}_4\text{N}_4$  vermieden werden kann. Werden zur Reaktionslösung aus  $\text{SeCl}_4$  und flüssigem Ammoniak Komplexe wie **1** gegeben, kann man nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur Se-N-Metallacylen wie **2** isolieren, die beispielsweise mit  $\text{HBF}_4$  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.

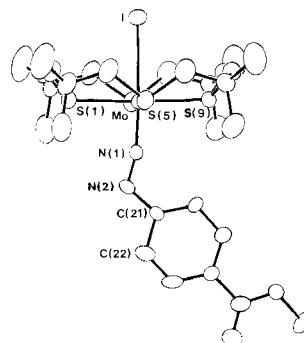


P. F. Kelly, I.P. Parkin, A. M. Z. Slawin, D. J. Williams, J. D. Woollins\*

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

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

**Präzedenzlose Reaktivität zeigt der  $\text{N}_2$ -Ligand** im Titelkomplex ( $\text{Me}_8[16]\text{anS}_4 = 3,3,7,7,11,11,15,15$ -Octamethyl-1,5,9,13-te-trathiacyclohexadecan): Mit Arylhalogeniden und Benzylbromid reagiert er in Toluol bei Raumtemperatur ohne Bestrahlung zu Mo<sup>II</sup>-Aryldiazenido- bzw. -Dibenzylhydrazido-Komplexen. Mit Methanol und Aceton entsteht  $\text{NH}_3$  bzw.  $\text{Me}_2\text{C} = \text{N} - \text{N} = \text{CMe}_2$ ; Phosphoranaloga des Titelkomplexes gehen keine derartigen Reaktionen ein. Die Struktur des Diazenido-Komplexes *trans*-[MoI( $\text{N}_2$ -*p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CO<sub>2</sub>Me)(Me<sub>8</sub>[16]anS<sub>4</sub>)] ist rechts gezeigt.

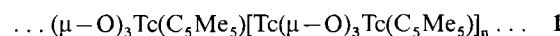


T. Yoshida\*, T. Adachi, T. Ueda, M. Kaminaka, N. Sasaki, T. Higuchi, T. Aoshima, I. Mega, Y. Mizobe, M. Hidai\*

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

N-Arylierung und *N,N*-Dibenzylierung von koordinativ gebundenem  $\text{N}_2$  mit organischen Halogeniden; Unterschiede in der Reaktivität von *trans*-[Mo( $\text{N}_2$ )<sub>2</sub>(Me<sub>8</sub>[16]anS<sub>4</sub>)] und seinen Phosphoranaloga

**Zur polymeren "Polydecker-Verbindung" **1**** und nicht zum erwarteten [ $\text{Cp}^*\text{TcO}_3$ ] reagiert [ $\text{Cp}^*\text{Tc}(\text{CO})_3$ ] mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  – anders als die analoge Rheniumverbindung, die [ $\text{Cp}^*\text{ReO}_3$ ] ergibt. In der Struktur von **1** sind jeweils zwei Tc-Atome durch drei  $\mu$ -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  $[\text{Tc}_2\text{O}_3(\text{C}_5\text{Me}_5)]_n$

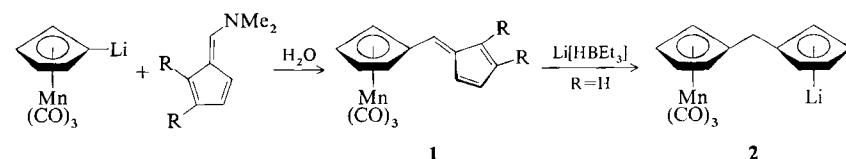
**Wechselwirkungen im aktiven Zentrum der Glutathion-Reduktase** wurden mit Rechnungen auf dem MNDO-Niveau (mit PM3-Parametrisierung) analysiert. Es zeigt sich, daß die Reaktionspartner im Enzym in idealer Weise für eine Hydridübertragung von NADPH auf FAD und für die nucleophile Öffnung einer Proteindisulfidbrücke durch  $\text{FADH}^\ominus$  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. Schlüsselwissenstufe einer neuen Route ist **1**. Die Verbindung läßt sich via **2** zu Komplexen umsetzen, deren Metallzentren durch die Bis(cyclopentadienyl)methan-Brücke zusammengehalten werden.

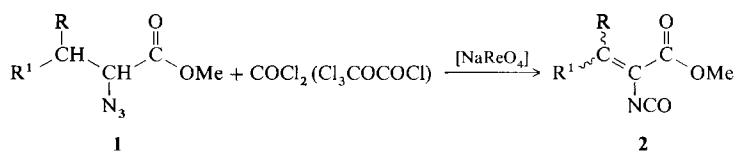


P. Härtter\*, G. Boguth, E. Herdtweck, J. Riede

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

Erste heterodinucleare Komplexe mit Bis(cyclopentadienyl)methan-Brücken

Die Perrhenat-katalysierte Zersetzung von  $\alpha$ -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.



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

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

## 2-Isocyanato-2-alkensäureester – Synthese und Reaktionen

**Die konfigurative Stabilität von Lithio(trifluormethyl)sulfonen wie 1 und 2 ist wesentlich höher als die der Analoga, die Ph statt CF<sub>3</sub> enthalten. 1, das erste optisch aktive Lithiosulfon (C<sub>α</sub> wahrscheinlich tetraedrisch koordiniert), ist bei tiefen Temperaturen optisch stabil. Die Synthese aus dem Sulfon und die Protionierung verlaufen unter Erhaltung der Konfiguration. [2 · TMEDA]<sub>2</sub> (C<sub>α</sub> planar koordiniert) hat eine sehr kurze C<sub>–</sub>S-Bindung.**

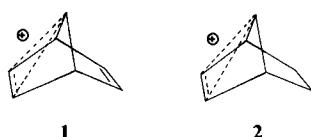


H.-J. Gais\*, G. Hellmann, H. Günther,  
F. Lopez, H. J. Lindner, S. Braun

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

Sind Lithiosulfone konfigurativ stabil?

Nur  $C_5$ -symmetrisch ist die energetisch günstigste Struktur des 7-Norbornenyl-Kations nach ab-initio-Rechnungen mit anspruchsvollen Basissätzen. Aus den theoretischen Strukturparametern berechnete  $^{13}\text{C}$ -NMR-chemische Verschiebungen stimmen sowohl für **1** als auch für das Norbornenyl-Kation **2** gut mit den experimentellen Werten überein.

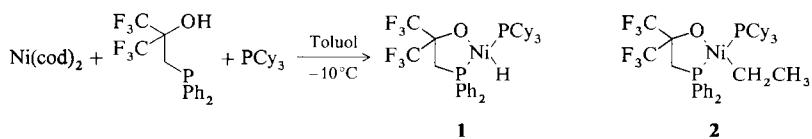


M. Bremer, K. Schötz,  
P. von R. Schleyer \*, U. Fleischer,  
M. Schindler, W. Kutzelnigg, W. Koch,  
P. Pulay

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

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

**Der Aufbau von  $\alpha$ -Olefinen aus Ethen in Gegenwart von Homogenkatalysatoren** ist technisch von größter Bedeutung. Wie verläuft diese Reaktion? Modellversuche sprechen zugunsten des Nickelhydrid-Mechanismus: Mit Tricyclohexylphosphan ( $\text{PCy}_3$ ) konnten die Komplexe **1** und **2** abgesangen werden.

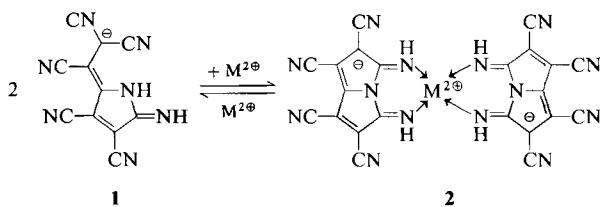


U. Müller, W. Keim\*, C. Krüger,  
P. Betz

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

[{Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>C(F<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O}NiH(PCy<sub>3</sub>)]: Hinweis auf einen Nickelhydrid-Mechanismus bei der Ethenoligomerisierung

**Neue Komplexliganden** sind in den Titelverbindungen **2** enthalten. Diese Verbindungen entstehen aus dem Anion **1**, das in einer metallunterstützten Reaktion isomerisiert. An **2(M = Cu)** wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. **2(M = Fe)** kann leicht zum analogen Diaminopyrrolizidin-Fe<sup>II</sup>-Komplex reduziert werden.

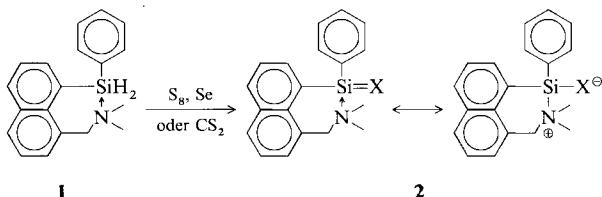


M. Bonamico, V. Fares\*, A. Flamini\*,  
P. Imperatori, N. Poli

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

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

**Silanthione 2a und Silanselone 2b** – durch intramolekulare Si $\leftarrow$ 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)<sub>2</sub>/Bu<sub>4</sub>NBr/K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und Dimethylformamid**, das sind die Reaktionsbedingungen, unter denen Norbornen selektiv mit drei Molekülen Iodbenzol zu dem Kohlenwasserstoff **1** mit einer an ein Norbornangerüst anellierten 4-Phenyl-9,10-dihydrophenanthren-Einheit reagiert. Photocyclisierung und zwei Dehydrierungen wandeln **1** in hoher Ausbeute in das Norbornen-anellierte Benzofluoren **2** um. Analoge Domino-Heck-Kupplungen wurden auch mit Deltacyclen, Inden und [2.2]Paracyclophan-1,9-dien beobachtet.

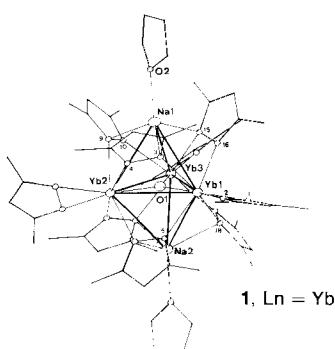
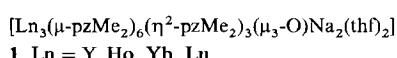


O. Reiser, M. Weber, A. de Meijere\*

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.

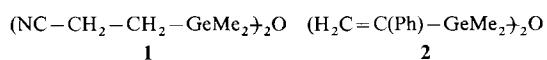


H. Schumann\*, P. R. Lee, J. Loebel

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  $\text{Me}_2\text{Ge}$  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.

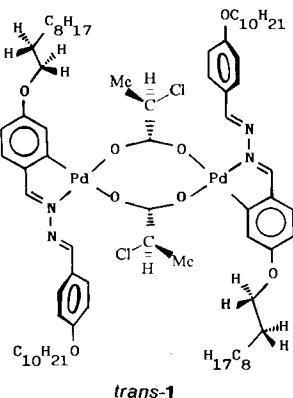


W. P. Neumann\*, H. Sakurai\*, G. Billeb,  
H. Brauer, J. Köcher, S. Viebahn

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

Addition von freiem  $\text{Me}_2\text{Ge}$ : 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.**

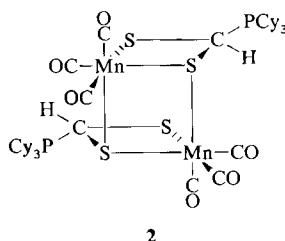
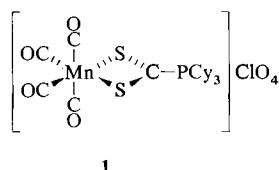


P. Espinet\*, J. Etxebarria, M. Marcos, J. Pérez, A. Remón, J. L. Serrano\*

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

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

**Gleichzeitig  $\eta^2$ -Chelat- und  $\eta^1$ -Brückenligand sind die beiden Dithioliganden in **2**, das bei der Reaktion von **1** mit NaBH<sub>4</sub> entsteht. Die Elektronenbilanz ergibt, daß das Addukt [Cy<sub>3</sub>P—CHS<sub>2</sub>]<sup>⊖</sup> 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<sub>6</sub>H<sub>11</sub>).**

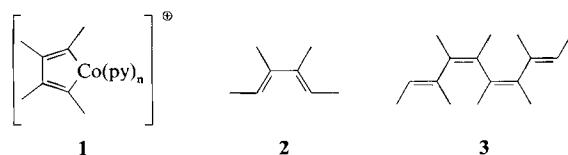


D. Miguel, J. A. Miguel, V. Riera\*, X. Soláns

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

Ein Phosphan-Dithioformiat-Addukt als verbrückender 5e-Ligand in [Mn<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>{S<sub>2</sub>C(H)P(cyclo-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>3</sub>}<sub>2</sub>]

**Pyridin-unterstützte H<sub>2</sub>-Addition an kationische Cobaltacylen wie **1** dürfte die Ursache dafür sein, daß Alkine in Gegenwart von H<sub>2</sub> und [Co(py)<sub>6</sub>]<sup>⊕</sup> vorwiegend reduktiv oligomerisieren, während [Co(py)<sub>6</sub>]<sup>⊕</sup> allein ihre Cyclotrimerisierung zu Arenen katalysiert. Aus 2-Butin entstanden beispielsweise das konjugierte Dien **2**, ein konjugiertes Trien und das Tetraen **3**.**

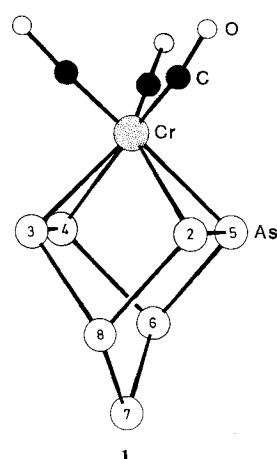


P. Biagini, A. M. Caporosso, T. Funaioli, G. Fachinetti\*

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

Hydroooligomerisierung von Alkinen – eine neue katalytische Reaktion mit [Co(py)<sub>6</sub>]<sup>⊕</sup> als Promotor in Gegenwart von Wasserstoff

**Der mit Norbornadien vergleichbare Vierlektronen-Donor As<sub>7</sub><sup>3⊖</sup> ist Bestandteil des orangefarbenen Übergangsmetall-Clusteranions **1**, das bei der Umsetzung von Rb<sub>3</sub>As<sub>7</sub> mit Tricarbonyl( $\eta^6$ -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.**

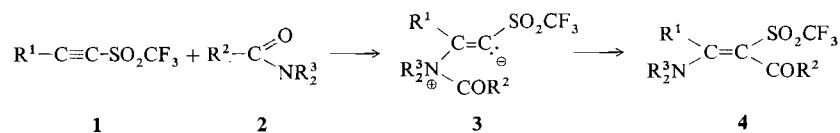


B. W. Eichhorn, R. C. Haushalter\*, J. C. Huffman

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

[As<sub>7</sub>Cr(CO)<sub>3</sub>]<sup>3⊖</sup> aus As<sub>7</sub><sup>3⊖</sup> – eine anorganische Nortricyclan-Norbornadien-Umwandlung

„Push-pull“-Verbindungen **4** in guten Ausbeuten liefert die ungewöhnliche Addition von Carbonsäureamiden **2** an die äußerst reaktiven Alkinyltrifluormethylsulfone **1**. Entscheidend für den Ablauf dieser Reaktion ist die Aktivierung der Dreifachbindung in **1** durch die  $\text{F}_3\text{CSO}_2$ -Gruppe. Dimethylsulfoxid addiert sich ebenfalls spontan an **1**. ( $\text{R}^1 = \text{Alkyl, Aryl}; \text{R}^2 = \text{H, Me}; \text{R}^3 = \text{Alkyl}$ )

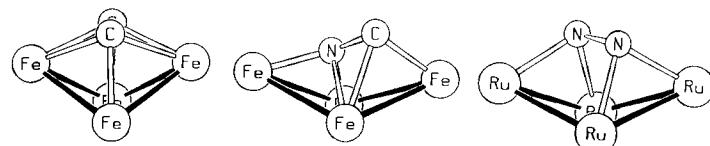


M. Hanack\*, B. Wilhelm

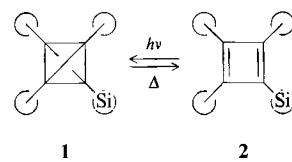
*Angew. Chem.* 101 (1989) **1083**...1084

Addition von Carbonsäureamiden an Alkinyltrifluormethylsulfone

Die photochemische Erzeugung von  $\text{M}(\text{CO})_3$ -Fragmenten aus einfachen Carbonylkomplexen und ihre Addition an  $\text{X}=\text{Y}$ -verbrückte Dreikerncluster bietet einen allgemeinen Weg zu Vierkernclustern, die eine Schmetterlingsgerüststruktur haben, die im Detail von Art und Elektronenzahl des ungesättigten Liganden  $\text{XY}$  abhängt (siehe Bild). Durch eine derartige Clustervergrößerung sollte sich die Reaktivität der Liganden  $\text{XY}$  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 Tetraedran **1** ( $\text{Q} = t\text{Bu}$ ,  $\text{S} = \text{SiMe}_3$ ), das bei  $162^\circ\text{C}$  schmilzt und erst bei ca.  $180^\circ\text{C}$  in das Cyclobutadien **2** übergeht. Die  $\text{SiMe}_3$ -Gruppe dürfte wesentlich zur Stabilisierung beitragen, außerdem könnte sie eine weitere Funktionalisierung des Tetraedrancs ermöglichen.

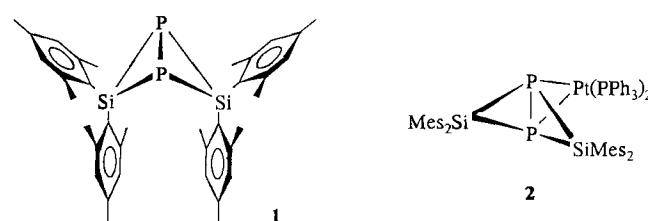


H. Bantel, B. Hansert, A. K. Powell,  
M. Tasi, H. Vahrenkamp\*

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

Ein systematischer Zugang zu  
[ $\text{M}_4(\text{CO})_{12}(\mu_4\text{-XY})$ ]-Clustern vom  
Schmetterlingstyp

Die Umsetzung von weißem Phosphor mit Dimesityldisilen in Toluol bei  $40^\circ\text{C}$  ergibt in 87% Ausbeute das  $\text{P}_2\text{Si}_2$ -Bicyclobutan **1**, das mit  $[(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)]$  zum Hetero[1.1.1]propellanan **2** weiterreagiert.



G. Maier\*, D. Born

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

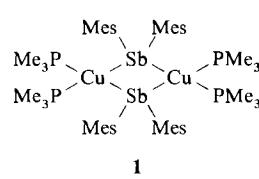
Tri-*tert*-butyl(trimethylsilyl)tricyclo  
[1.1.0.0<sup>2,4</sup>]butan –, ein zweites Tetraedran-Derivat

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

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

Synthese, Charakterisierung und Komplexierung eines ungewöhnlichen  $\text{P}_2\text{Si}_2$ -Bicyclobutans mit Schmetterlingsstruktur: 2,2,4,4-Tetramesityl-1,3-diphosphabicyclo[1.1.0]butan

Ein planares  $\text{Cu}_2\text{Sb}_2$ -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  $\text{Cu}^1$ -Antimonid wurde durch Lithiierung von  $\text{Mes}_2\text{SbH}$  mit  $n\text{BuLi}$  und anschließende Umsetzung mit  $\text{CuCl}$  und  $\text{Me}_3\text{P}$  in THF hergestellt.  $\text{Mes}_2\text{SbH}$ , dessen Struktur gleichfalls bestimmt wurde, erhielt man aus  $\text{Mes}_3\text{Sb}$  durch Reduktion mit Li-Pulver und Protonierung mit  $\text{Me}_3\text{NHCl}$ .

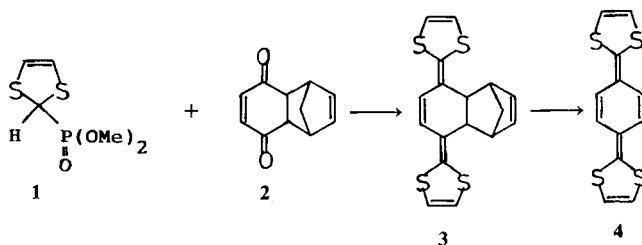


A. H. Cowley\*, R. A. Jones\*,  
C. M. Nunn, D. L. Westmoreland

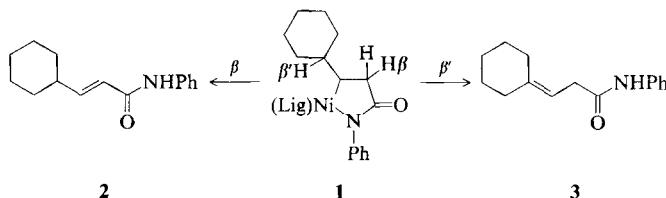
*Angew. Chem.* 101 (1989) **1089**...1090

$[\text{Mes}_2\text{SbCu}(\text{PMe}_3)_2]_2$ , das erste  $\text{Cu}^1$ -Antimonid

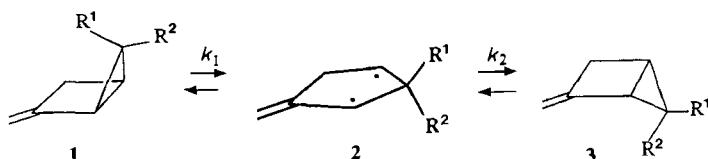
**Bessere Elektronendonoren als TTF** sind chinoide Analoga, deren Prototyp **4** jetzt erstmals synthetisiert werden konnte. Wittig-Horner-Reaktion des Di-thiol-Derivats **1** mit dem Cyclopentadien-Addukt von Benzochinon, **2**, ergibt **3**, das durch Retro-Diels-Alder-Reaktion zu **4** – dunkelrote 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).



**Aus Isocyanaten und monosubstituierten Alkenen entstehen an (Lig) $\text{Ni}^0$  unter C-C-Kupplung Azanickelacylen wie **1**.** Durch gezielte Variation der Liganden (Lig) sowie Ausnutzung sterischer und/oder elektronischer Effekte kann entweder das  $\beta$ -H-Atom am Ring oder das exocyclische  $\beta'$ -H-Atom aktiviert werden; in Folgereaktionen entstehen dann mit hoher Selektivität katalytisch die beiden isomeren Carbonsäureamide **2** bzw. **3**.



**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<sup>-1</sup> bestimmt werden. Es ist das erste Mal, daß eine derart kleine Energiedelle kinetisch exakt gemessen wurde.



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

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

*p*-Chinodimethan-Analoga von Tetra-thiafulvalen

H. Hoberg\*, D. Guhl

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

Nickel(0)-katalysierte Herstellung isome-rer Carbonsäureamide – ligandgesteuerte  $\beta$ -H- oder  $\beta'$ -H-Eliminierung

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

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

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

\* Korrespondenzautor

## Neue Bücher

**Advances in Boron and the Boranes**  
J. F. Lieberman, A. Greenberg

P. Paetzold  
Angew. Chem. 101 (1989) 1095

**Analytical Artifacts: GC, MS, HPLC, TLC and PC**  
B. S. Middleditch

H. Engelhardt  
Angew. Chem. 101 (1989) 1096

**Vom Radiothor zur Uranspaltung. Eine wissenschaftliche Selbstbiographie**  
O. Hahn

G. Herrmann  
Angew. Chem. 101 (1989) 1097

**Chemical Carcinogens. Activation Mechanisms, Structural and Electronic Factors, and Reactivity**  
P. Politzer, F. J. Martin, Jr.

G. Boche  
Angew. Chem. 101 (1989) 1098

**Theory and Methods of Calculation of Molecular Spectra**  
L. A. Gribov, W. J. Orville-Thomas

L. S. Cederbaum  
Angew. Chem. 101 (1989) 1099

**Art in Organic Synthesis**  
N. Anand, J. S. Bindra, S. Ranganathan

W.-D. Fessner  
Angew. Chem. 101 (1989) 1099

## Advanced Materials

**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

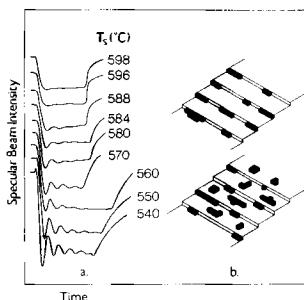
**Review:** The future of mankind will be influenced by our attitudes towards the overuse of today's materials and to the development and exploitation of new ones. Current supply and demand trends are analyzed and themes of future significance are examined, which include microstructure control and the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

E. D. Hondros\*, E. Bullock\*

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

Materials for the Next Millennium

**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.

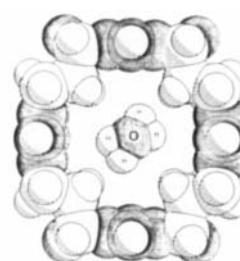


B. A. Joyce\*

*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

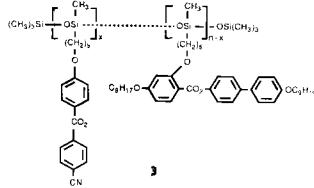
**Review:** Thin film epitaxial semiconductor structures of widely varying but controlled compositions and thickness can be prepared using MOCVD. The performance of the method is gauged against molecular beam epitaxy (MBE) and spray pyrolysis, and comment is made on the direction in which this area of 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.

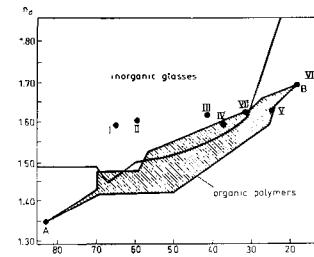


G. W. Gray\*, J. S. Hill, D. Lacey

*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

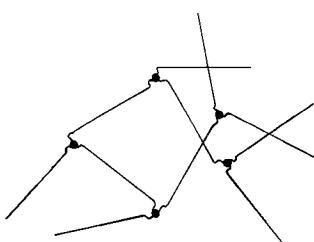
**Research News:** A slight mismatch between the lattice parameters of two intergrown "coherent" phases can cause internal stresses within a two phase alloy which can modify the shapes of the dispersed phase particles. Recent studies by both metallurgists and geologists have been aimed at understanding 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 Schnerring, H. Brunner, H. Dörfel,  
H. Harnisch, D. Oesterhelt, H. Offermanns, H. Paulsen,  
C. Rüchardt, H. Rudolph, D. Seebach, G. Tölg,  
G. Wegner, Al. Weiss, E.-L. Winnacker

**Chefredakteur:** Peter Gölitz

**Redakteurinnen:** Gerlinde Kruse, Ulrike Quabeck,  
Elisabeth Weber

**Redaktionsassistentin:** Eva Schweikart

**Redaktion:**

Postfach 101161, D-6940 Weinheim  
Tel. (06201) 602-315  
Telex 465516 vchwh d  
Telefax (06201) 602328

**Anzeigenabteilung:**

Postfach 101161, 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 101161, D-6940 Weinheim  
Tel. (06201) 602-0  
Telex 465516 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.