

# ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben  
von der Gesellschaft  
Deutscher Chemiker

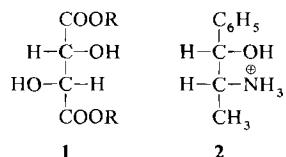
101 (1989) 9

Das Titelbild zeigt ein Kalottenmodell eines Komplexes, der zum Verständnis der biologischen Stickstoff-Fixierung beitragen könnte. Dieser Prozeß wird durch Nitrogenasen katalysiert. Das dominierende Metall in allen Nitrogenasen ist Eisen in einer Koordinationssphäre von Schwefel; die meisten Nitrogenasen enthalten auch noch Molybdän und einige Vanadium. In jüngster Zeit wurde aber auch ein Nitrogenase-Typ charakterisiert, der ausschließlich Eisen aufweist. Im abgebildeten Modellkomplex ist das äußerst instabile Diazen ( $\text{HN}=\text{NH}$ ) an zwei Eisenatome gebunden, die zusätzlich von jeweils vier Schwefel- und einem Amin-Stickstoff-Donor pseudo-okaedrisch koordiniert sind. Diazen ist das erste  $2\text{e}^\ominus$ -Reduktionsprodukt von  $\text{N}_2$ . Außer durch die Komplexierung und die starke sterische Abschirmung wird Diazen durch kräftige Wasserstoffbrücken stabilisiert. Mehr über diese bioanorganische Modellverbindung – dieses Heft enthält noch andere wichtige Beiträge zu diesem Thema – berichten D. Sellmann et al. auf Seite 1244f.



## Aufsätze

Daß die lipophilen Ester **1** hydrophile Ionen vom Typ **2** von deren Spiegelbild unterscheiden können, läßt sich durch Verteilung zwischen wäßriger und lipophiler Phase untersuchen. Die Befunde können anhand von Diamantgittersektor-Modellen für die (nicht isolierbaren) Komplexe zwischen **1** und **2** interpretiert werden.



V. Prelog\*, M. Kovačević, M. Egli

*Angew. Chem. 101 (1989) 1173...1178*

Lipophile Weinsäureester als enantioselektive Ionophore

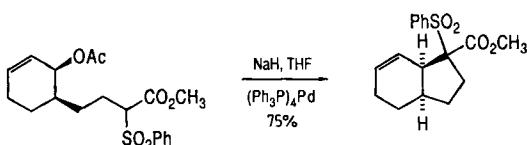
Das **Ultraspurelement Mangan** als essentieller Bestandteil beispielsweise des aktiven Zentrums im Photosystem II hat Anorganiker zur Synthese und Untersuchung vor allem zwei- und vierkerniger  $\text{Mn}^{\text{II}}$ -,  $\text{Mn}^{\text{III}}$ -,  $\text{Mn}^{\text{IV}}$ -,  $\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{III}}$ - und  $\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}$ -Komplexe mit O,N-Donoratomen und verbrückenden O,N-Liganden inspiriert. Dabei wurden zum Teil verblüffende Ähnlichkeiten der elektronischen und spektroskopischen Eigenschaften von Modellverbindungen und Manganproteinen festgestellt. Das hohe Niveau, das die „Bioanorganische Chemie“ erreicht hat, wird in diesem Beitrag beispielhaft dargestellt.

K. Wieghardt\*

*Angew. Chem. 101 (1989) 1179...1198*

Die aktiven Zentren in manganhaltigen Metalloproteinen und anorganische Modellkomplexe

**Die Bildung ringförmiger Verbindungen** hat die Organiker schon immer fasziniert; die Untersuchung von Carbo- und Heterocyclen war und ist jedoch immer von den Synthesemöglichkeiten abhängig. Mit Übergangsmetallen – speziell Palladium(0) – als Katalysatoren hat sich die Palette der zugänglichen cyclischen Verbindungen in den letzten Jahren stark erweitern lassen. Dabei nehmen die Titelreaktionen (Beispiel siehe unten) wegen ihrer außerordentlichen Chemo-, Regio- und Diastereoselektivität sowie der sich abzeichnenden Möglichkeiten zur Entwicklung enantioselektiver Reaktionen einen hohen Rang ein.

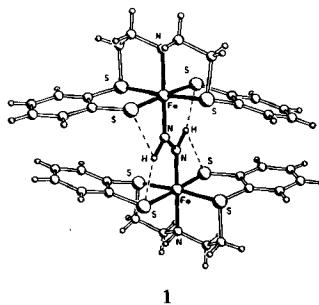


**Die Wechselwirkung von Licht mit Materie** erschöpft sich nicht in physikalischen Phänomenen – Licht kann auch die chemische Beschaffenheit der Materie beeinflussen. Drei Arten von lichterzeugten Veränderungen könnten das Interesse der frühen Chemiker erweckt haben: Farbänderungen, die Entwicklung von Gasblasen und die Ausscheidung eines Photoproducts, das schwerer löslich ist als die Ausgangsverbindung. Im Laufe des 18. und 19. Jahrhunderts wurde eine Fülle photochemischer Reaktionen entdeckt. Unter den Forschern, deren Namen untrennbar mit der Photochemie verbunden sind, sei *Ciamician* hervorgehoben, der die Photochemie als eigenständiges Teilgebiet der Chemie etablierte.

**Kann der anorganisch oder metallorganisch orientierte Chemiker bei der Weiterentwicklung der III/V-Halbleiter helfen?** Die Autoren bejahen diese Frage und stellen eine Reihe von III/V-Verbindungen mit starken Bindungen zwischen und leicht abspaltbaren Substituenten an den III/V-Elementen vor, die weniger pyrophor und giftig sind als die derzeit beispielsweise in der GaAs- und InP-Produktion verwendeten Reagentien. Genannt sei hier nur das Hydrid  $[t\text{Bu}_2\text{GaAsH}_2]_3$ , das in festem Zustand bei Raumtemperatur stabil ist, sich in Lösung jedoch glatt in feinverteiltes, amorphes GaAs zersetzt.

## Zuschriften

**Wie werden bei der Reduktion von  $\text{N}_2$  durch Nitrogenasen energetisch extrem ungünstige Zwischenstufen stabilisiert?** Durch Komplexbildung, sterische Abschirmung und starke Wasserstoffbrücken! Diese Antwort liefert der Komplex 1. In 1 ist Diazen ( $\text{HN}=\text{NH}$ ) durch Bindung an Fe-Zentren stabilisiert, die ausschließlich von biologisch vorkommenden Donoratomen umgeben sind. Somit ist 1 in funktioneller *und* struktureller Hinsicht ein Modellkomplex für die enzymatische  $\text{N}_2$ -Fixierung.



B. M. Trost \*

Angew. Chem. 101 (1989) 1199...1219

Cyclisierungsreaktionen über Palladium-katalysierte allylische Alkylierungen [Neue synthetische Methoden (79)]

H. D. Roth \*

Angew. Chem. 101 (1989) 1220...1234

Die Anfänge der Organischen Photochemie

A. H. Cowley \*, R. A. Jones \*

Angew. Chem. 101 (1989) 1235...1243

Niedermolekulare III/V-Komplexe, ein möglicher neuer Weg zu Galliumarsenid und verwandten Halbleitern

D. Sellmann \*, W. Soglowek, F. Knoch, M. Moll

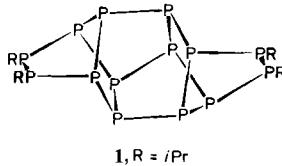
Angew. Chem. 101 (1989) 1244...1245

Nitrogenase-Modellverbindungen:  $[\mu\text{-N}_2\text{H}_2\{\text{Fe}(\text{,},\text{N}_\text{H}\text{S}_4\text{,})\}_2]$ , der Prototyp für die Koordination von Diazen an Eisen-Schwefel-Zentren und seine Stabilisierung durch starke  $\text{N-H}\cdots\text{S}$ -Wasserstoffbrücken

**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 510101104 VCHPUB; Telefax (305) 428-8201; Telephone (305) 428-5566 or (800) 422-8824. Second-class postage paid at Deerfield Beach FL 33441. Annual subscription price: US\$ 426.00 including postage and handling charges. Rate for individuals whose institution already subscribes, who are retired or self-employed consultants: \$ 165.00. — Printed in the Federal Republic of Germany.

**U.S. POSTMASTER:** Send address changes to ANGEWANDTE CHEMIE, 303 N.W. 12th Avenue, Deerfield Beach FL 33442-1788.

**Zwei Norbornan-analoge P<sub>7</sub>-Einheiten in neuartiger Verknüpfung** kennzeichnen das erste strukturell charakterisierte Tetradecaphosphan 1, das bei der Thermolyse eines Gemisches aus bi- und tricyclischen Isopropylphosphanen gebildet wird. Laut <sup>1</sup>H-<sup>31</sup>P-NMR-Spektren steht das im Kristall vorliegende Konfigurationsisomer in Lösung mit zwei Diastereomeren im Gleichgewicht.

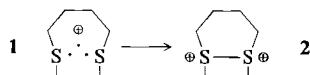


M. Baudler\*, H. Jachow, B. Lieser, K.-F. Tebbe, M. Fehér

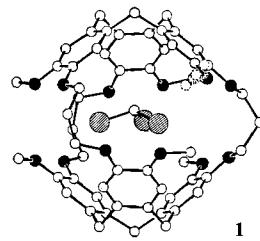
Angew. Chem. 101 (1989) 1245...1247

P<sub>14</sub>iPr<sub>4</sub> – das erste hexacyclische Organophosphan

**Was in Lösung nicht möglich ist**, gelingt in der Gasphase bequem durch „charge-stripping“-Massenspektrometrie: die Erzeugung von Dikationen aus Radikalkationen acyclischer Thioether (z. B. 1 → 2). Die Ionisierungsenergien der Oxidation bestätigen sehr gut die Voraussagen von qualitativen MO-Überlegungen zur Bindungssituation in 3e/2c-Radikalkationen.



**In Abwesenheit hydrophober Effekte** hängt die Triebkraft der Komplexbildung zwischen neutralen Wirt- und Gastmolekülen (z. B. Cryptophan E und Halogenmethanen) von mehreren Faktoren ab: Sind Größe und Form passend wie im CHCl<sub>3</sub>-Komplex 1, ist die Komplexbildung enthalpiegesteuert, und es entstehen stabile Übermoleküle („van-der-Waals-Moleküle“).

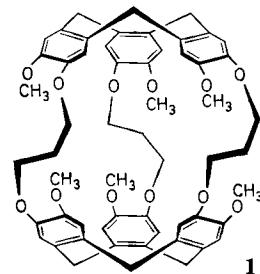


T. Drewello, C. B. Lebrilla, K.-D. Asmus, H. Schwarz\*

Angew. Chem. 101 (1989) 1247...1249

Dithia-Dikationen aus cyclischen und acyclischen Vorläufern durch Gasphasen-oxidation („charge stripping“) von 3e/2c-Radikalkationen

**Ein delokalisiertes quasi-freies π-Elektron im Radikalkation von 1** ließ sich ESR-spektroskopisch und durch Messungen mit einem SQUID-Magnetometer nachweisen. Salze von 1<sup>2+</sup> wurden durch elektrochemische Oxidation von 1 an Pt-Draht in Form blaugrüner Einkristalle erhalten. Nach cyclovoltammetrischen Messungen ist auch das Dikation 1<sup>2+</sup> relativ stabil; es hat möglicherweise einen Triplet-Grundzustand.

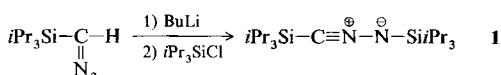


J. Canceill, M. Cesario, A. Collet\*, J. Guilhem, L. Lacombe, B. Lozach, C. Pascard

Angew. Chem. 101 (1989) 1249...1251

Struktur und Eigenschaften des Cryptophan-E/CHCl<sub>3</sub>-Komplexes, eines stabilen van-der-Waals-Moleküls

Als Syntheseäquivalent von H—C<sup>⊕</sup>—N—N<sup>⊖</sup>—H ist die Titelverbindung 1 aufzufassen: Ihre Si-N- und sogar Si-C-Bindung sind leicht zu spalten. So lagert sich 1 photochemisch zum Carbodiimid um. Mit Dipolarophilen bildet es bei Raumtemperatur die erwarteten [2 + 3]-Addukte.

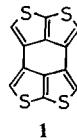


A. Renault, D. Talham, J. Canceill, P. Batail, A. Collet, J. Lajzerowicz\*

Angew. Chem. 101 (1989) 1251...1252

Cryptophan-Radikalkationen als Komponenten dreidimensionaler Charge-Transfer-Salze

**Eine vielversprechende Elektronendonorkomponente** für die Synthese von organischen Metallen ist das planare, zentrosymmetrische 1, das durch reduktive Dimerisierung von Dibromthienothiophen in bis zu 14 % Ausbeute erhalten wurde. Es lässt sich elektrochemisch reversibel oxidieren, aber auch zu einem leitfähigen Polymer ( $\kappa = 0.06 \text{ S cm}^{-1}$ ) umsetzen und bildet mit Iod einen leitfähigen 1:1-Komplex ( $0.11 \text{ S cm}^{-1}$ ).

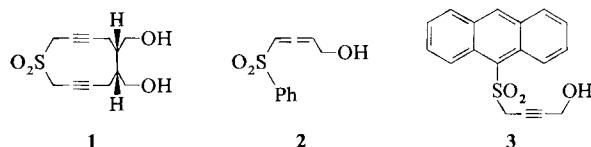


Y. Kono, H. Miyamoto, Y. Aso, T. Otsubo, F. Ogura\*, T. Tanaka, M. Sawada

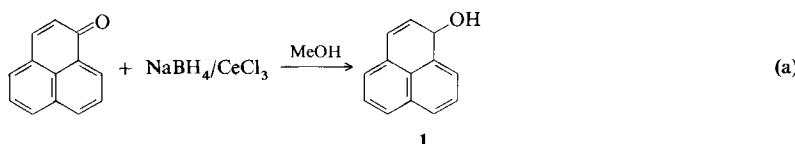
Angew. Chem. 101 (1989) 1254...1255

3,3':4,4'-Bis(thieno[2,3-*b*]thiophen), ein neuartiges kondensiertes Heteroaren

**DNA-angreifende Agentien** sind für die Molekularbiologie und für die Pharmazeutische Chemie von großem Interesse. Auf der Basis der Garrett-Braverman-Reaktionssequenz wurden nun die Titelverbindungen entwickelt; **1–3** sind Beispiele. Sie können  $\Phi$ X174-DNA pH-abhängig spalten (maximale Aktivität bei pH 8.5).

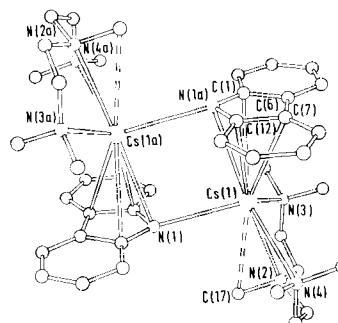


Ein großer Überschuß an Reduktionsmittel und Arbeiten bei starker Verdünnung machten **1** gemäß (a) isolierbar. Die Disproportionierung von **1** in Phenalen und Phenalenon wird durch protische Verbindungen stark beschleunigt: keine Reaktion in  $\text{CDCl}_3$ , Halbwertszeit nach Zusatz von HOAc (HOAc: **1** = 1:30) 30 min. Carbinole, die sich von stabilen Carbenium-Ionen ableiten, sind generell sehr labil, so daß der hier vorgestellte Zugang zu **1** von allgemeinerer Bedeutung ist.



**Selbstreplikation in chemischen Minimalsystemen** ist Ziel und Herausforderung zugleich der Bioorganischen Chemie, die sich unter anderem mit dem Ursprung des Lebens auf der Erde auseinandersetzt. Auf dem Weg zu Modellsystemen aus Nucleinsäurebausteinen, die unter Replikase-freien Bedingungen selbstreplizierend sind, konnte ein wichtiges Teilziel erreicht werden: der Nachweis, daß eine selbstkomplementäre Matrize bei der Synthese sequenzhomologer Oligonucleotide den Aufbau ihrer eigenen Sequenz mit höchster Selektivität beschleunigt.

**$\sigma$ - und  $\pi$ -Wechselwirkungen** sollten die Struktur von Salzen wie *N*-Lithiopyrrol im Festkörper prägen. Während diese theoretische Voraussage für die leichten Alkalimetalle experimentell nur teilweise bestätigt werden konnte, weisen die höheren Homologen Kalium und Caesium in ihren Carbazolsalzen tatsächlich Multihapto-Koordinationszahlen von acht bzw. neun und acht auf. Als Beispiel ist die Struktur des  $C_1$ -symmetrischen Dimers des Caesiumsalzes gezeigt.



Ein kleinerer C-C-Abstand und zugleich eine niedrigere Rotationsbarriere, das sind laut ab-initio-Rechnungen an Ethan die Folgen einer Vergrößerung des H-C-C-Winkels. Daher ist in Verbindungen wie Bicubyl mit „zurückgebogenen“ Substituenten an der zentralen C-C-Bindung diese Bindung viel kürzer als eine normale C-C-Einfachbindung. Da die Winkelvergrößerung eine Rehybridisierung mit einem höheren s-Charakter der C-C-Bindung bewirkt, kann die Bindung in Bitetrahedryl (berechnete Länge 1.438 Å) bezüglich der Hybridisierung mit der C-C-Einfachbindung in Butadiin (1.384 Å) verglichen werden.

K. C. Nicolaou\*, G. Skokotas,  
P. Maligres, G. Zuccarello,  
E. J. Schweiger, K. Toshima,  
S. Wendeorn

*Angew. Chem. 101* (1989) **1255**...1257

Eine neue Klasse DNA-spaltender Verbindungen: pH-abhängige DNA-Spaltung durch Propargyl- und Allenylsulfone

Y. Sugihara, H. Kawanaka, I. Murata\*

*Angew. Chem. 101* (1989) **1258**...1259

1-Phenalenol: Isolierung und Disproportionierung

G. von Kiedrowski\*, B. Wlotzka,  
J. Helbing

*Angew. Chem. 101* (1989) **1259**...1261

Sequenzabhängigkeit matrizengesteuerter Synthesen von Hexadesoxynucleotid-Derivaten mit 3'-5'-Pyrophosphatverknüpfung

K. Gregory, M. Bremer,  
P. von R. Schleyer\*, P. A. A. Klusener,  
L. Brandsma

*Angew. Chem. 101* (1989) **1261**...1264

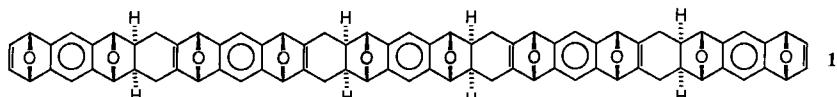
*N*-Cesiocarbazol · pmdta und *N*-Kalio-carbazol · pmdta (pmdta = *N,N,N',N'',N'*-Pentamethyldiethylentriamin); Kationengröße und Multihapto-Koordination

P. von R. Schleyer\*, M. Bremer

*Angew. Chem. 101* (1989) **1264**...1266

Sehr kurze C-C-Einfachbindungen und ihre Ursache; die Länge der zentralen Bindung in Bitetrahedryl

**Ohne Reagenskontrolle oder Katalyse**, „einfach“ durch *strukturgerechte Synthese*, läßt sich das Oligomer **1** hochstereoselektiv gewinnen. Das 3:2-Diels-Alder-Addukt aus Dien und Dienophil hat all-*syn*-Konfiguration und ist gerollt, so daß sich die Enden nahekommen.

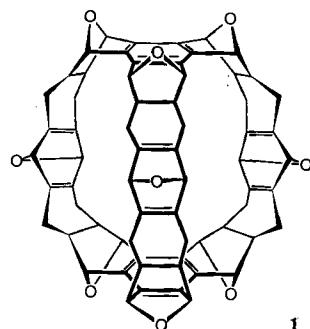


P. R. Ashton, N. S. Isaacs, F. H. Kohnke,  
J. P. Mathias, J. F. Stoddart\*

Angew. Chem. 101 (1989) 1266...1269

## Sterisch einheitliche Oligomerisierung durch repetitive Diels-Alder-Reaktionen

Eine vielversprechende – und wunderschöne – neue Hohlräumverbindung ist **Trinacren 1**, das nach einem alten Namen von Sizilien – Trinacrien – benannt ist. Die Synthese von **1** gelang in zwei Stufen durch sechs Diels-Alder-Reaktionen ( $2 \times 3$ ) hochsymmetrischer Vorstufen, wobei die zweite Stufe eine Hochdruckreaktion (10 kbar) ist. Das  $D_{3h}$ -symmetrische **1** zeigt wie erwartet nur fünf  $^1\text{H}$ -NMR-Signale.

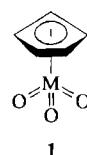


P. R. Ashton, N. S. Isaacs, F. H. Kohnke,  
G. Stagno d'Alcontres, J. F. Stoddart\*

Angew. Chem. 101 (1989) 1269...1271

## Trinacren – das Produkt einer strukturgerechten Synthese

Eine Isolobal-Analogie zwischen den Radikalen  $TcO_3$ ,  $ReO_3$ , und  $CH_3$ , nicht aber zwischen  $MnO_3$  und  $CH_3$ , ergaben ab-initio-SCF-Rechnungen. Daher sollten  $RTcO_3$ - und  $RReO_3$ -Verbindungen (R = organischer oder anorganischer Rest) stabil sein. Dies bestätigten Rechnungen an  $CpMO_3$  1, die für  $M = Tc$ ,  $Re$  positive Kraftkonstanten, für  $M = Mn$  dagegen Abstoßung ergaben.



T. Szyperski\*, P. Schwerdtfeger\*

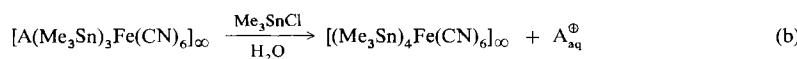
Angew. Chem. 101 (1989) 1271 ... 1274

# Theoretische Betrachtungen über die Stabilität der Trioxo( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)-Verbindungen der Übergangsmetalle Mangan, Technetium und Rhenium

**Überraschend leicht lassen sich „freie“  $(CH_3)_3Sn^+$ -Ionen in polymeren Metall-cyaniden austauschen**, wie die Reaktionen (a) und (b) demonstrieren. Wirt-Gast-Verbindungen, bei denen der Wirt eine anorganische Festkörperstruktur hat und der Gast ein metallorganisches oder organisches Kation ist, sind im Hinblick auf die Entwicklung von Materialien mit nichtlinearen optischen Eigenschaften interessant.



$A^\oplus = Et_4N^\oplus, Cp_2Co^\oplus; M = Fe, Ru$



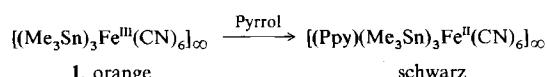
$$A^\oplus = Li^\oplus, NH_4^\oplus$$

S. Eller, P. Brandt, A. K. Brimah,  
P. Schwarz, R. D. Fischer \*

Angew. Chem. 101 (1989) 1274...1275

## Effiziente Ionenaustauscher und Rezeptoren für organische und metallorganische Kationen

**Vorstufen des hochleitfähigen Polypyrrols (Ppy)** bilden sich in den lipophilen Kanälen von 1 im Anschluß an eine spontane, streng stöchiometrisch ( $N(Ppy)/Fe = 1/1$ ) ablaufende Redoxreaktion. Angesichts des Durchmessers der Kanäle von  $6.8 \text{ \AA}$  sollte das eingeschlossene Ppy frei von Quervernetzungen sein („molekulare Drähte“).



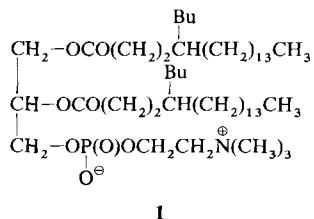
$P_{\text{avg}} \hat{=} \left[ \frac{1}{2} (C_1 H_2 N_1) \right]^{\oplus} \cdot n \equiv$  (mittlerer) Oligomerisierungsgrad

P. Brandt, R. D. Fischer\*,  
E. Sanchez Martinez, R. Diaz Calleja

Angew. Chem. 101 (1989) 1275...1277

## Spontane Oxidation und in-situ-Polymerisation von Pyrrol in Kanälen des dreidimensionalen Koordinationspolymers $[(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_n$

**Stabilere wirkstofftragende Liposomen** und Substanzen zur Steuerung der Prostaglandin-Konzentration könnten aus der Beobachtung resultieren, daß Phospholipide wie **1** mit speziellen Alkylsubstituenten in der ersten Hälfte der Fettsäurereste sehr viel schlechter durch Phospholipase A<sub>2</sub> hydrolysiert werden als Distearoylphosphatidylcholin selbst.

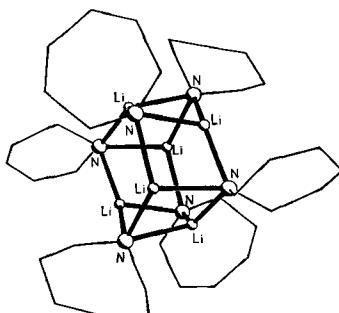


F. M. Menger\*, M. G. Wood, Jr.

Angew. Chem. 101 (1989) **1277** ... 1278

Ketten-substituierte Lipide als Substrate für Phospholipase A<sub>2</sub>

**Nicht als zwei übereinandergestapelte cyclische Trimere**, sondern als „cyclisierte Leiter“ mit sechs Sprossen wird die Struktur der Titelverbindung am besten beschrieben, die im Kristall als Hexamer **1** auftritt. **1** ist die erste nichtkomplexierte oligomere Lithiumamidverbindung mit  $n > 4$  sowie die erste, die nicht als einfacher, planarer  $(\text{NLi})_n$ -Ring vorliegt. Kryoskopische und <sup>7</sup>Li-NMR-spektroskopische Messungen belegen, daß in Lösung neben dem Hexamer auch höhere Aggregate vorhanden sind.



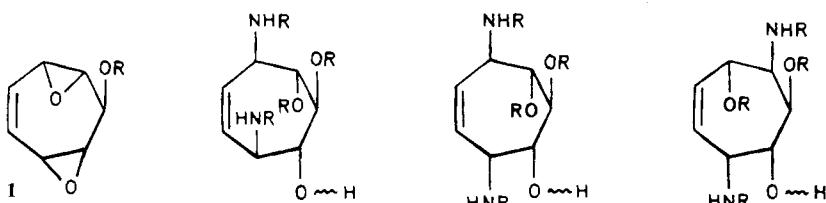
**1**

D. Barr, W. Clegg, S. M. Hodgson, G. R. Lamming, R. E. Mulvey, A. J. Scott, R. Snaith\*, D. S. Wright

Angew. Chem. 101 (1989) **1279** ... 1280

$[\text{H}_2\overset{\ominus}{\text{C}}(\text{CH}_2)_5\text{NLi}]_6$ , die erste cyclisierte Lithiumamid-Leiter: Synthese und Struktur von Hexamethylenimidolithium

**Der aus Tropiliden (Tropon) hergestellte anti-cis-Diepoxy-cyclohepten-alkohol **1**** ( $\text{R} = \text{H}$ ) ist Ausgangsmaterial für die effiziente Synthese zahlreicher für Glykosidierungen geeignet geschützter, enantiomerenreiner 1,4-Diaminotetradesoxycycloheptite. Bei enzymatischen Hydrolysen der Tropo-analogen meso-Diacetat-Zwischenprodukte werden für die Monoacetate bei Ausbeuten von 86–100% ee-Werte von über 99% erreicht.



M. Falk-Heppner, M. Keller, H. Prinzbach\*

Angew. Chem. 101 (1989) **1281** ... 1283

Ungesättigte 1,4-cis- und 1,4-trans-Diaminotetradesoxycycloheptite – enantiomerenreine, polyfunktionalisierte Tropo-Derivate durch enzymatische Hydrolyse

**Zwei lange gesuchte, einfache  $\text{SF}_5$ -Verbindungen** konnten unabhängig voneinander in zwei Arbeitsgruppen synthetisiert werden:  $\text{SF}_5\text{CN}$  entsteht bei der Umsetzung von Dirhodan mit Fluor [Gl. (a)], das konstitutionisomere  $\text{SF}_5\text{NC}$  erhält man durch Debromierung von  $\text{SF}_5\text{N}=\text{CBr}_2$  [Gl. (b)]. Das IR-Spektrum des Cyanids zeigt bei  $2235 \text{ cm}^{-1}$  die charakteristische CN-Valenzschwingung; die entsprechende Bande des Isocyanids liegt bei  $2080 \text{ cm}^{-1}$ . Während  $\text{SF}_5\text{NC}$  schon bei Raumtemperatur und Drücken  $< 50$  Torr zu  $\text{SF}_5\text{CN}$  isomerisiert, ist dieses erstaunlich stabil. Beide gasförmigen Verbindungen lassen ungewöhnliche molekulphysische und chemische Eigenschaften erwarten.



O. Lösking, H. Willner\*

Angew. Chem. 101 (1989) **1283** ... 1284

Schwefelcyanid-pentafluorid,  $\text{SF}_5\text{CN}$

J. S. Thrasher\*, K. V. Madappat

Angew. Chem. 101 (1989) **1284** ... 1286

Schwefelpentafluorid-isocyanid,  $\text{SF}_5\text{NC}$

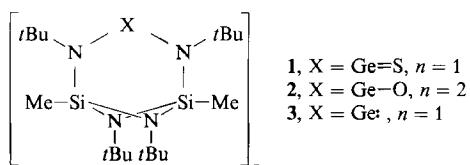
**Isolierte, nahezu würfelförmige  $\text{Hg}_8$ -Cluster („Mercuban“)** wurden in dem Rubidiumamalgam  $\text{Rb}_{15}\text{Hg}_{16}$  erstmals nachgewiesen. Metallisch goldfarbene Einkristalle dieser bisher unbekannten Verbindung bildeten sich bei erfolglosen Versuchen zur Synthese von  $\text{RbHg}$ . Die Geometrie der Cluster legt den Schluß nahe, daß die chemische Bindung zwischen den  $\text{Hg}$ -Atomen infolge Elektronenübertragung vom elektropositiven Rubidium wahrscheinlich primär  $\sigma_p$ - $(6p)$  und nicht  $\sigma_s$ -Charakter hat wie in den schon klassischen Polykationen des Quecksilbers  $\text{Hg}_n^{2+}$ .

H.-J. Deiseroth\*, A. Strunck

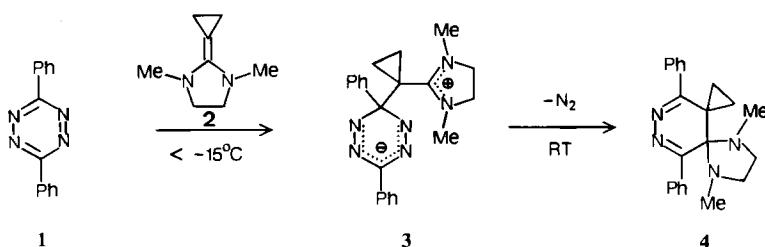
Angew. Chem. 101 (1989) **1286** ... 1287

$\text{Hg}_8$ -Cluster („Mercuban“) in  $\text{Rb}_{15}\text{Hg}_{16}$

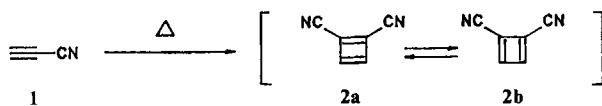
Nur 2.06 Å lang ist die Ge-S-Bindung in **1**; das sind etwa 0.2 Å weniger als für eine Ge-S-Einfachbindung zu erwarten wäre. Stabilisiert wird **1** in seiner monomeren Form offenbar durch eine intramolekulare N-Ge-Donorbindung, die bei höheren Temperaturen in Lösung auf der NMR-Zeitskala fluktuierend wird. Die zu **1** analoge Sauerstoffverbindung **2** ist dimer. **1** und **2** wurden in 98 bzw. 60% Ausbeute aus dem Germandiyl **3** und S<sub>8</sub> bzw. O<sub>2</sub> erhalten.



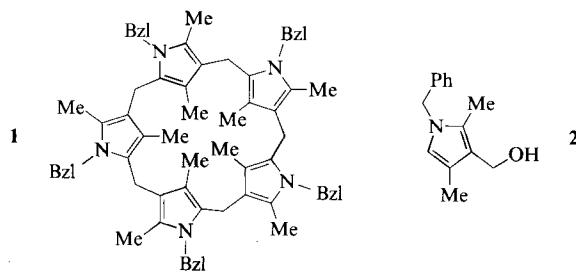
Nicht konzertiert, sondern zweistufig verläuft die Diels-Alder-Reaktion zwischen dem Tetrazin **1** und dem Keten-*N,N*-acetal **2**. Bei Temperaturen < -15°C wurde das kristalline Zwitterion **3** isoliert, das beim Erwärmen zu **4** weiterreagierte. Bisher schwer verständliche Phänomene dieses Reaktionstyps lassen sich nun neu bewerten und gezielt untersuchen.



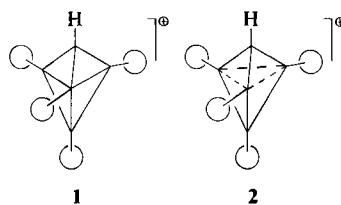
Möglicherweise, lautet die Antwort auf die Titelfrage. Fest steht jedoch, daß beim Erhitzen von Cyanacetylen **1** auf 160 °C in Benzol Intermediate entstehen, die sich so verhalten wie Cyclobutadien-1,2-dicarbonitril (**2a, b**). Dies konnte jetzt in Gegenwart von [2.2]Paracyclophan als Abfangreagens gezeigt werden, das die Diels-Alder-Addukte von **2a** und **2b** liefert.



Stickstoffatome in der Peripherie statt im Innern des Moleküls kennzeichnen umgewendete Porphyrinoide, von denen als erstes **1** biomimetisch aus dem Hydroxymethylpyrrol **2** in 71% Ausbeute erhalten wurde.



Möglicherweise trigonal-bipyramidal liegt das *tert*-Butyl-substituierte Kation **1** vor. Wie <sup>13</sup>C-NMR-Spektren zeigen, besteht ein temperaturabhängiges Gleichgewicht zwischen drei degenerierten Strukturen. Das Mittelungsspektrum entspricht der hochsymmetrischen Struktur **2**.



M. Veith\*, S. Becker, V. Huch

Angew. Chem. 101 (1989) 1287...1288

Eine durch N-Ge-Donorbindung stabilisierte Ge-S-Doppelbindung

K.-P. Hartmann, M. Heuschmann\*

Angew. Chem. 101 (1989) 1288...1290

Isolierung eines Zwitterions bei einer Diels-Alder-Reaktion mit inversem Elektronenbedarf

B. Witulski, L. Ernst, P. G. Jones, H. Hopf\*

Angew. Chem. 101 (1989) 1290...1291

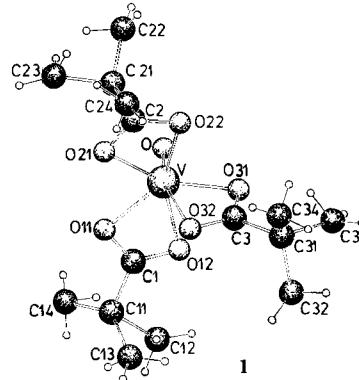
Dimerisiert Cyanacetylen beim Erhitzen zu 1,3-Cyclobutadien-1,2-dicarbonitril?

K.-H. Schumacher, B. Franck\*

Angew. Chem. 101 (1989) 1292...1293

Biomimetische Synthese eines umgewendeten Porphyrinoids mit peripheren N-Atomen.

Die aus  $\text{VOCl}_3$  und den Silbersalzen der Pivalin- bzw. Benzoësäure hergestellten Titelverbindungen interessieren als Modelle für die Struktur der Vanadiumzentren in Haloperoxidases aus marinen Braunalgen. Im kristallinen Pivalat-Komplex **1** ist das  $\text{V}^{\text{V}}$ -Zentrum pentagonal-bipyramidal koordiniert. IR- und  $^{51}\text{V}$ -NMR-Daten sprechen jedoch dafür, daß in Lösung das Vanadiumatom nur sechsfach koordiniert ist. Der andere, sechskernige Titelkomplex ist ein völlig neuer Typ mehrkerniger Oxovanadiumverbindungen mit Twistboot- $\text{V}_6$ -Struktur.

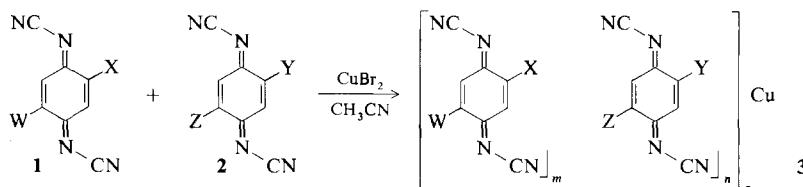


D. Rehder\*, W. Priebisch,  
M. von Oeynhausen

Angew. Chem. 101 (1989) 1295...1297

$[\text{VO}(\text{O}_2\text{CtBu})_3]$  und  $[\text{V}_6(\mu\text{-O})_4(\mu\text{-O}_2\text{CPh})_9]$ , strukturelle Charakterisierung eines einkernigen  $\text{V}^{\text{V}}$ - und eines (2 + 4)kernigen  $\text{V}^{\text{IV}}\text{V}^{\text{V}}$ -Carboxylatokomplexes – Modelle für Vanadat-abhängige Peroxidases

Durch Elektrokristallisation oder durch einfache Reaktion mit einem Kupferdraht können zwei unterschiedlich 2,5-substituierte DCNQIs – **1** und **2** – mit Kupferbromid zu den Legierungen **3** umgesetzt werden. Die Legierungen haben gleichfalls metallische Leitfähigkeit, und obendrein kann prinzipiell die beim Abkühlen der reinen Komponenten beobachtete Phasenumwandlung zu Halbleitern durch Legierungsbildung unterdrückt werden.

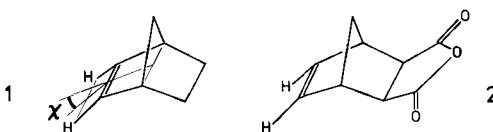


P. Erk, H.-J. Gross, S. Hünig\*,  
U. Langohr, H. Meixner, H.-P. Werner,  
J. U. von Schütz, H. C. Wolf

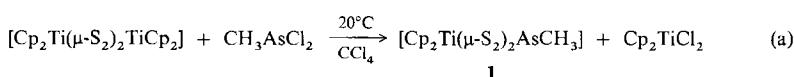
Angew. Chem. 101 (1989) 1297...1298

Binäre Legierungen aus 2,5-disubstituierten DCNQI-Radikalionen-Salzen des Kupfers und ihre elektrische Leitfähigkeit

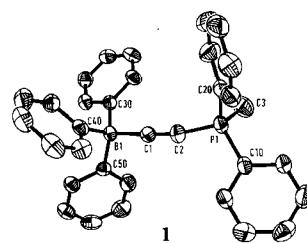
Etwa doppelt so stark wie bisher angenommen ist die Doppelbindung von Norbornen **1** nach Aussage einer 15K-Neutronenbeugungsmessung am Derivat **2** in *endo*-Richtung abgeknickt ( $\chi = 7.4(2)^\circ$ ). Dieser Befund ist wichtig für das Verständnis der Doppelbindungsreaktivität von Norbornen, die durch eine ausgeprägte Bevorzugung des *exo*-Angriffs gekennzeichnet ist. Eine lange währende Diskussion dürfte nun zum Ende kommen.



Die Spaltung von zweikernigen Titanocenpolysulfid-Komplexen [Reaktion (a)] nutzte man bei der Synthese der Titelverbindung **1**. Die Reaktion läuft wahrscheinlich mit vielen Elementdihalogeniden ( $\text{ECl}_2$  oder  $\text{R}_x\text{ECl}_2$ ) analog ab und dürfte daher zahlreiche Titanocenkomplexe zugänglich machen. **1** enthält einen Bimetall-Heterocyclohexen, der als Transferreagens für  $\text{S}_8\text{AsCH}_3$  geeignet ist.



Als komplexiertes  $\text{C}_2$ -Molekül läßt sich die  $\text{C}_2$ -Einheit von  $\text{Ph}_3\text{B}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{P}(\text{MePh}_2)_2$  **1** betrachten, das aus Ethinyldiphenylphosphoran, Butyllithium,  $\text{BPh}_3$  und Methyljodid zugänglich wurde. Die sperrigen Substituenten schirmen die  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindung so stark ab, daß **1** mit 1,3-Dipolen nicht reagiert. Dagegen konnte durch Deprotonierung und Methylierung die  $\text{P}-\text{CH}_3$ - in eine  $\text{P}-\text{C}_2\text{H}_5$ -Gruppe überführt werden.



O. Ermer\*, P. Bell, S. A. Mason

Angew. Chem. 101 (1989) 1298...1301

Doppelbindungsgeometrie von Norbornen: Neutronenbeugungsmessung eines Derivats bei 15 K

R. Steudel\*, B. Holz, J. Pickardt

Angew. Chem. 101 (1989) 1301...1302

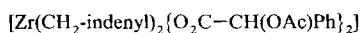
Darstellung und Struktur von  $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiS}_4\text{AsCH}_3]$ , einem neuen Reagens zur Synthese schwefelreicher Heterocyclen

H. J. Bestmann\*, H. Behl, M. Bremer

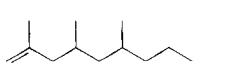
Angew. Chem. 101 (1989) 1303...1304

Phosphonioboratoacetylene, durch Donor- und Acceptor-moleküle stabilisiertes  $\text{C}_2$

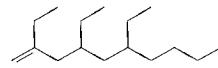
**Ca. 80% Stereoselektivität beim Aufbau des zweiten Chiralitätszentrums** wird bei der Olefin-Oligomerisation erreicht, wenn der chirale Zirconocenkomplex (*S*)-1 gemeinsam mit Methylaluminoxan als Katalysator eingesetzt wird. Durch geeignete Wahl von Katalysator- zu Monomerkonzentration kann die Oligomerisation weitgehend auf die Di- bis Pentamerisierung beschränkt werden. Die so einfach zugänglichen alkylsubstituierten 1-Alkene, z. B. 2 und 3, könnten für die Synthese von Pheromonen und chiralen, gering funktionalisierten Verbindungen interessant sein.



1



2



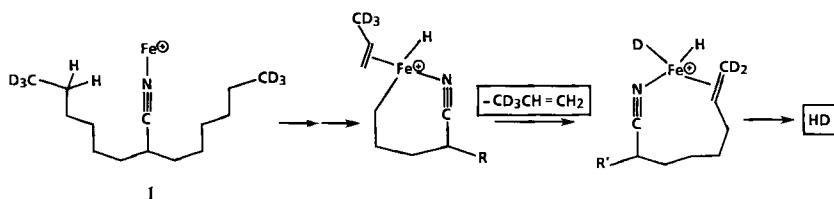
3

W. Kaminsky\*, A. Ahlers,  
N. Möller-Lindenholz

*Angew. Chem.* 101 (1989) 1304...1306

Asymmetrische Oligomerisation von Propan und 1-Buten mit einem Zirconocen/Aluminoxan-Katalysator

Als **regiospezifische, konsekutive Abspaltung von Alken und Wasserstoff** entpuppte sich die formale Alkan-Abspaltung aus dem  $\text{Fe}^{\oplus}$ -Komplex des  $\alpha$ -verzweigten Carbonitrils 1. Beide Alkylketten von 1 sind an dieser Fragmentierung beteiligt, wie in Tandem-MS-Experimenten gezeigt wurde.  $\text{R} = (\text{CH}_2)_5\text{CD}_3$ ,  $\text{R}' = \text{C}_3\text{H}_7$ .



G. Czekay, K. Eller, D. Schröder,  
H. Schwarz\*

*Angew. Chem.* 101 (1989) 1306...1308

Sukzessive „ferngesteuerte“ Funktionalisierung“ räumlich getrennter flexibler Molekülsegmente durch nackte  $\text{Fe}^{\text{l}}$ -Ionen

\* Korrespondenzautor

## Neue Bücher

**Industrielle Organische Pigmente. Herstellung, Eigenschaften, Anwendung**  
W. Herbst, K. Hunger

W. Lüttke  
*Angew. Chem.* 101 (1989) 1308

**Copper Oxide Superconductors**  
C. P. Poole, T. Datta, H. A. Farach

R. Gruehn  
*Angew. Chem.* 101 (1989) 1309

**Surfactant Science and Technology**  
D. Myers

G. Platz  
*Angew. Chem.* 101 (1989) 1309

**Organic High Pressure Chemistry**  
W. J. Le Noble

F.-G. Klärner  
*Angew. Chem.* 101 (1989) 1309

**Principles of Organometallic Chemistry**  
P. Powell

U. Schubert  
*Angew. Chem.* 101 (1989) 1310

**Chaos und Ordnung. Die komplexe Struktur des Lebendigen**  
F. Cramer

I. Prigogine  
*Angew. Chem.* 101 (1989) 1311

## Neue Geräte und Chemikalien A-310

## Bezugsquellen A-333

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

### 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.