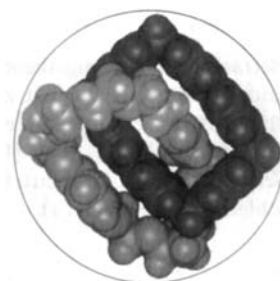


ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

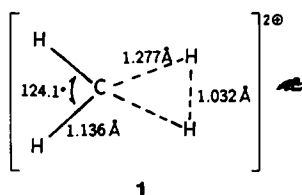
101 (1989) 10

Das Titelbild zeigt die Struktur eines hochgeordneten [2]-Catenans als Computer-generiertes Kalottenmodell (*D. Williams*). Diese Verbindung konnte in einer Eintopfsynthese mit 70 % (!) Ausbeute aufgebaut werden (zum Vergleich: Bei Anwendung des Verdünnungsprinzips liegen die Ausbeuten generell in der Größenordnung von 1%). Das zuerst hergestellte (rot gezeichnete) Deca-oxa[13.13]paracyclophan wirkt als Templat, an welchem das (blau gezeichnete) Cyclobis(paraquat-*p*-phenylen) erzeugt wird – und zwar so, daß seine beiden Bestandteile unter „Einhaken“ in den schon vorhandenen Ring cyclisieren. Das Syntheseprinzip – gezielte Ausnutzung der Bildung übermolekularer Strukturen – dürfte sich noch häufig als fruchtbar erweisen. Mehr über das [2]-Catenan, seine Struktur im Kristall, sein dynamisches Verhalten in Lösung und seine elektrochemischen Eigenschaften berichten *J. F. Stoddart et al.* auf Seite 1404.



Aufsätze

Viele Informationen über die Bindungsverhältnisse in elektronenarmen Molekülen lassen sich aus dem experimentellen und theoretischen Studium von kleinen organischen Dikationen gewinnen. So kann beispielsweise die Struktur von $\text{CH}_2^+ \text{1}$ am besten als Komplex $\text{CH}_2^+ \text{-H}_2$ mit einem side-on an ein leeres p-Orbital von CH_2^+ gebundenen H_2 -Molekül beschrieben werden. Dieser Ansatz, (Radikal-)Dikationen als Komplexe aus gewissen „Basis“dikationen und Neutralkmolekülen zu beschreiben, bewährt sich auch bei größeren Ionen.



K. Lammertsma*, P. von R. Schleyer*,
H. Schwarz*

Angew. Chem. 101 (1989) 1313...1335

Kleine organische Dikationen – Symbiose
von Gasphasenexperimenten und MO-
Berechnungen

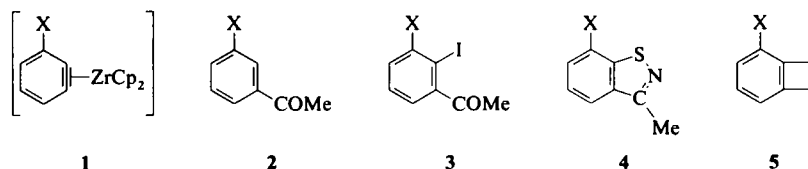
Das unermessliche Bindungsrepertoire des Immunsystems kann ausgenutzt werden, um maßgeschneiderte biologische Katalysatoren zu erzeugen. Mit katalytisch aktiven Antikörpern läßt sich eine Fülle von Reaktionen mit exquisiter Spezifität ausführen; Beispiele sind die Hydrolyse von Carbonaten, Estern und Amiden, Claisen-Umlagerungen und Transacylierungen. Darüber hinaus dürfte die Erzeugung und Charakterisierung dieser neuartigen Katalysatoren auch zu neuen Einsichten in die Natur der molekularen Erkennung und der Katalyse selbst führen.

P. G. Schultz*

Angew. Chem. 101 (1989) 1336...1348

Antikörper als Katalysatoren

Ganz anders als die Chemie der freien Kohlenwasserstoffe ist die der Titelverbindungen, und einige der Metall-Komplexe sind vielversprechende Reagentien für die Organische Chemie. Dies gilt insbesondere für Arin-Zirconium-Komplexe, die aus aromatischen Monohalogeniden leicht zugänglich sind. Zirconacyklen aus Abfangreaktionen von **1** lassen sich z. B. in aromatische Ketone, *o*-Iodphenylketone, Isothiazole und Dihydrocyclobutabenzole (vgl. **2–5**) überführen.



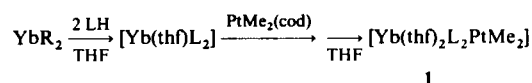
M. A. Bennett*, H. P. Schwemlein*

Angew. Chem. 101 (1989) **1349**...1373

Metall-Komplexe mit kleinen Cycloalkinen und Arinen

Zuschriften

Eine Kooperation der Metallzentren in Heterobimetall-Komplexen könnte möglicherweise zu ungewöhnlichen katalytischen Eigenschaften führen. In **1** dürften jedoch die Voraussetzungen dafür fehlen: Die Metallatome sind 5.01 Å voneinander entfernt, und bei der Titelreaktion bleibt die Koordination von Yb und von Pt im wesentlichen erhalten ($L = \text{Ph}_2\text{P}-\text{C}_3\text{H}_4$).

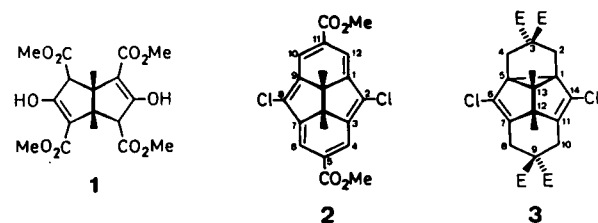


G. B. Deacon*, A. Dietrich, C. M. Forsyth, H. Schumann*

Angew. Chem. 101 (1989) **1374**...1375

Koordination eines neuartigen Organoytterbium(II)-Ligandensystems an Dimethylplatin(II); Röntgenstrukturanalyse des resultierenden Heterobimetall-Komplexes

Beträchtliche bindungstheoretische Bedeutung haben die Titelverbindungen **2** und **3**, die aus der leicht zugänglichen Vorstufe **1** synthetisiert wurden. Die $4n\pi$ -Spezies **2** ermöglicht den Vergleich der Bindungssituation mit derjenigen in analogen [14]-, [16]- und [18]Annulenen. **3** ist das erste doppelt überbrückte Semibullvalen; die entartete Cope-Umlagerung wird durch die Brücken beschleunigt ($E = \text{CO}_2\text{Et}$).

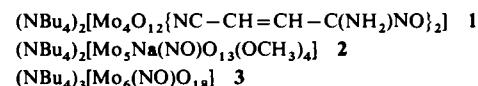


H. Kohnz, B. Düll, K. Müllen*

Angew. Chem. 101 (1989) **1375**...1377

Vom Bicyclo[3.3.0]octangerüst zu mehrfach überbrückten [12]Annulenen und Semibullvalenen

Die ersten Polyoxomolybdate mit einer $\text{Mo}^{\text{IV}}\text{NO}$ - statt einer $\text{Mo}^{\text{IV}}\text{O}$ -Gruppe sind die beiden Verbindungen **2** und **3**. Sie wurden durch reduktive Nitrosylierung des Komplexes **1** mit Hydroxylamin in Methanol erhalten. Das Pentamolybdat **2** wandelt sich beim Lösen in z. B. CH_2Cl_2 in das Hexamolybdat **3** um. Beide Titelverbindungen sind von der Lindqvist-Struktur $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ abgeleitet.



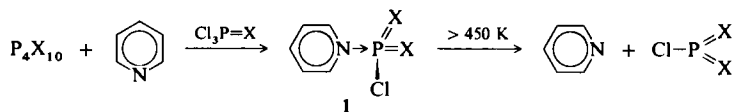
P. Gouzerh, Y. Jeannin*, A. Proust, F. Robert

Angew. Chem. 101 (1989) **1377**...1378

Zwei neuartige Polyoxomolybdate mit der $(\text{MoNO})^{3+}$ -Einheit: $[\text{Mo}_5\text{Na}(\text{NO})\text{O}_{13}(\text{OCH}_3)_4]^{2-}$ und $[\text{Mo}_6(\text{NO})\text{O}_{18}]^{3-}$

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 5101011 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 (1990: \$ 440.00/467.00 (air mail)). Rate for individuals whose institution already subscribes, who are retired or self-employed consultants: \$ 165.00 (1990: \$ 165.00). — Printed in the Federal Republic of Germany. U.S. POSTMASTER: Send address changes to ANGEWANDTE CHEMIE, c/o VCH Publishers, Inc., 303 N.W. 12th Avenue, Deerfield Beach FL 33442-1788.

Als fehlendes Glied in der Reihe der planaren 24e-Verbindungen Cl_3B , Cl_2CS , ClPS_2 , ClPO_2 , ClNO_2 , SO_3 lassen sich die Titelverbindungen ansehen. Sie sind durch Dissoziation der Betaine **1** gut zugänglich. Anhand der PE-Spektren wird die Elektronenverteilung in dieser Reihe diskutiert: Teils beträchtlich positiv geladene Zentren sind sternförmig von meist negativ geladenen Substituenten umgeben ($\text{X} = \text{O}, \text{S}$).

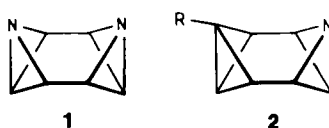


M. Meisel*, H. Bock*, B. Solouki, M. Kremer

Angew. Chem. 101 (1989) **1378**...1381

Erzeugung und Ionisationsmuster der iso(valenz)elektronischen Verbindungen $\text{CIP}(=\text{O})_2$ und $\text{CIP}(=\text{S})_2$

Für zwei neue, hochgespannte, bis über 100 °C beständige Azapolycyclen werden leistungsfähige Synthesen vorgestellt. Z-Diazaoctabisvalene **1** und (7-substituierte) Azaoctabisvalene **2** setzen sich mit Nucleophilen wie H_2O , H_2S , RNH_2 unter Spaltung der C-N(C-C)-(Aza)Bicyclobutanbindungen um.

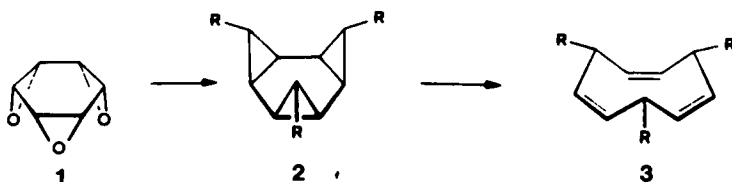


B. Trupp, H. Fritz, H. Prinzbach*

Angew. Chem. 101 (1989) **1381**...1383

Azaoctabisvalene

Gramm-Mengen an 3,6,9-trisubstituierten Trishomobenzolen **2**, $\text{R} = \text{CO}_2\text{CH}_3$, CN etc., sind durch sukzessiven Aufbau der >CHR-Einheiten letztlich aus dem Trioxid **1** erhältlich. $[\sigma 2 + \sigma 2 + \sigma 2]$ -Cycloreversion von **2** liefert einheitlich die 1,4,7-trisubstituierten *cis,cis,cis*-Cyclononatriene **3**.

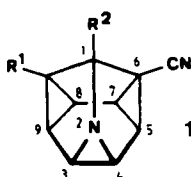


W.-D. Braschwitz, T. Otten, C. Rücker*, H. Fritz, H. Prinzbach*

Angew. Chem. 101 (1989) **1383**...1386

Stabilisierte *cis*-Tris- σ -homobenzole – Synthese, $[\sigma 2 + \sigma 2 + \sigma 2]$ -Cycloreversionen

Die variationsfähige Reaktionsfolge für den Weg von Cyclooctatetraen zum Azadiademan **1** profitiert mehrfach von typischen „Käfigeffekten“. **1**, $\text{R}^1 = \text{SiMe}_3$, $\text{R}^2 = \text{OMe}$, ist thermisch außerordentlich beständig. Eine Cycloreversion wie beim C-Analogon wurde nicht beobachtet.

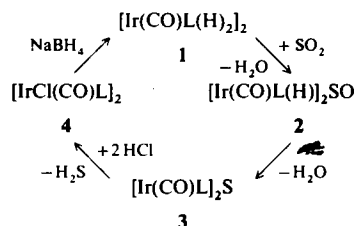


D.-R. Handreck, D. Hunkler, H. Prinzbach*

Angew. Chem. 101 (1989) **1386**...1388

Überbrückte *cis*-Tris- σ -homobenzole – Heterodiademane

Als Modelle für die Rauchgasentschwefelung sind übergangsmetallvermittelte Reduktionen von SO_2 hochinteressant. Erstmals gelang nun durch Umsetzung mit dem Tetrahydrido-Komplex **1** die Desoxygenierung von freiem SO_2 zu komplexgebundenem SO und S (vgl. **2**, **3**). Mit HCl wird aus $3 \text{H}_2\text{S}$ freigesetzt, wobei **4** entsteht, das sich leicht wieder in **1** überführen läßt.

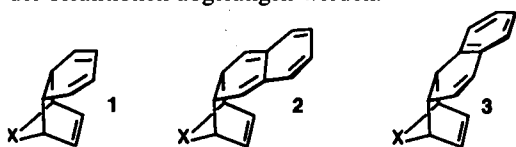


A. Neher, I.-P. Lorenz*

Angew. Chem. 101 (1989) **1389**...1390

Metallinduzierte Reduktion von Schwefeldioxid zu Schwefelmonoxid und Schwefel

Extrem schnell ist die Cycloreversion der Naphthalin-Addukte **1**, da dabei anders als bei den Addukten vom Typ **2** die gesamte Resonanzenergie von Naphthalin frei wird. Das instabilste alicyclische Diels-Alder-Addukt vom Typ **1** ist das Benzol-Derivat **3**, für dessen Zerfall eine Freie Aktivierungsenthalpie von nur $12.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ und einen Resonanzenergiegewinn von $50.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ ermittelt wurden. Die thermisch und photochemisch zugänglichen Addukte **1** können aber auch dank ihres *o*-Chinodimethan-Strukturelements durch Diels-Alder-Reaktionen abgefangen werden.

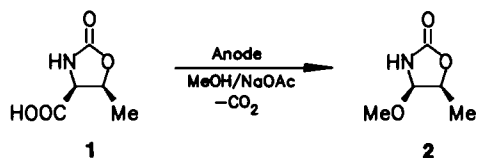


W. Grimme*, P. Höner, H. T. Kämmerling, R. Waldraff, J. Wirz*

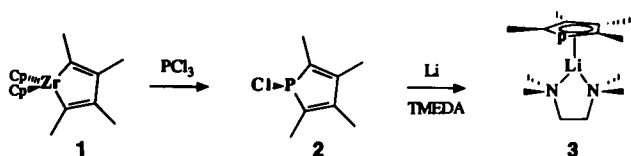
Angew. Chem. 101 (1989) **1390**...1392

Diels-Alder-Addukte an die Seite *b* von Naphthalin; schnell zerfallende *o*-Chinodimethane

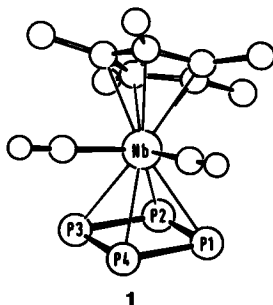
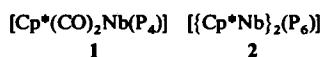
Für die Synthese biologisch aktiver, komplexer organischer Stickstoffverbindungen werden häufig Amidoalkylierungsreagentien benötigt. Neu sind die chiralen Titelverbindungen, deren Methoxygruppen leicht unter guter stereochemischer Kontrolle gegen andere Nucleophile ausgetauscht werden können. Schlüsselschritt der nur zweistufigen Synthese ist die quantitative anodische Decarboxylierung der entsprechenden Carbonsäuren (z. B. **1** → **2**).



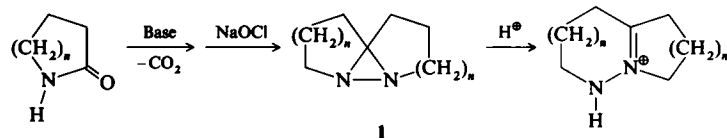
Einfach und effektiv gelingt die Synthese des Phospholyanions **3** aus dem Zircocyclopentadien **1** mit PCl_3 und Li/TMEDA (TMEDA = Tetramethylethyldiamin). Die aus einer Röntgenstrukturanalyse gewonnenen Parameter belegen, daß **3** aromatisch ist. Das Verfahren zur Herstellung von **3** scheint auf andere Vorläufer übertragbar.



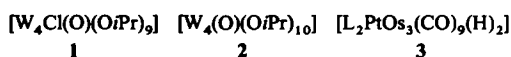
cyclo-P₄, das Phosphor-Analogon von Cyclobutadien, läßt sich als Ligand in der leicht verzerrten P_4Nb -Pyramide von **1** stabilisieren. Die photochemische Synthese von **1** gelingt unter sehr milden Bedingungen aus $[\text{Cp}^*\text{Nb}(\text{CO})_4]$ und weißem Phosphor. Der ebenfalls gebildete Tripeldeckerkomplex **2** mit *cyclo-P₆*-Mitteldeck weist – wie am $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5\text{Et}$ -Analogon gezeigt – eine μ, η^3, η^3 -Verzerrung des *cyclo-P₆*-Liganden auf.



In nur zwei Stufen aus einfachen Lactamen erhältlich sind die tricyclischen Diaziridine **1** ($n = 1, 2$). Angesichts abnormer berechneter (AM1) Bindungswinkel am quartären Kohlenstoffatom ist ihre Stabilität bemerkenswert; sie lassen sich jedoch leicht in bicyclische protonierte Azomethinimine überführen.



Die Entdeckung der 12e-Cluster **1** und **2** ermöglicht Einsichten in die komplexen Bindungsverhältnisse in Clustern der frühen und der späten Übergangsmetalle mit Alkoxid- bzw. Carbonylliganden. In **1** überdacht eine $\text{WCl}(\text{O}i\text{Pr})$ -Einheit ein W_3 -Dreieck, ähnlich wie PtL_2 im Cluster **3** ein Os_3 -Dreieck überdacht. Die $d^4\text{-WCl}(\text{O}i\text{Pr})$ -Einheit ist jedoch, verglichen mit dem $d^{10}\text{-PtL}_2$ -Fragment, ein starker Elektronenakzeptor. Dies führt zu ausgeprägten Veränderungen in der M-M-Bindung bei den Alkoxid/Carbonyl-Clustern der frühen/späten Übergangsmetalle.



C. Herborn, A. Zietlow, E. Steckhan*

Angew. Chem. 101 (1989) **1392**...1394

(4*RS*,5*R*)- und (4*RS*,5*S*)-4-Methoxy-5-methyloxazolidin-2-on-Derivate aus Threonin – interessante chirale Amidoalkylierungsreagentien

T. Douglas, K. H. Theopold*

Angew. Chem. 101 (1989) **1394**...1395

Synthese und Kristallstruktur eines Phospholyanions

O. J. Scherer*, J. Vondung, G. Wolmershäuser

Angew. Chem. 101 (1989) **1395**...1397

Tetraphosphacyclobutadien als Komplexligand

S. N. Denisenko, E. Pasch, G. Kaupp*

Angew. Chem. 101 (1989) **1397**...1399

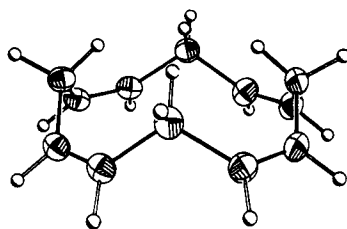
Die ersten tricyclischen Diaziridine – ein einfacher Syntheseweg

M. H. Chisholm*, K. Folting, C. E. Hammond, J. C. Huffman, J. D. Martin

Angew. Chem. 101 (1989) **1399**...1400

Anmerkungen zu Molekülstruktur und Bindungsverhältnissen in $[\text{W}_4\text{Cl}(\text{O})(\text{O}i\text{Pr})_9]$ und $[\text{W}_4(\text{O})(\text{O}i\text{Pr})_{10}]$; Analogien mit vierkernigen Carbonylclustern

Nicht homoantiaromatisch destabilisiert ist all-*cis*-1,4,7,10-Cyclododecatetraen **1**, das im Kristall in der hochsymmetrischen Kronenkonformation vorliegt. PE-spektroskopische Messungen und Modellrechnungen zeigen, daß keine Wechselwirkungen zwischen den Doppelbindungen bestehen.



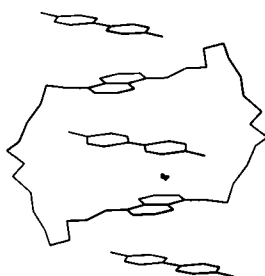
1

A. Krause*, H. Musso †, W. Boland, R. Ahlrichs*, R. Gleiter*, R. Boese*, M. Bär

Angew. Chem. 101 (1989) **1401**...1402

all-*cis*-1,4,7,10-Cyclododecatetraen – Röntgenstrukturanalyse und Photoelektronenspektrum

Sandwichartig in und zwischen Dodecaoxa-[16.16]naphthalinophan-Makrocyclen eingeschlossene Paraquat-Dikationen kennzeichnen im Festkörper den 1:2-Komplex **1**, der kontinuierliche Donor-Acceptor-Stapel bildet. Die Abstände zwischen den Ringebenen der Naphthalin- und der Paraquat-Einheiten sind gleichmäßig kurz. **1** ist besonders als potentieller organischer Leiter interessant.



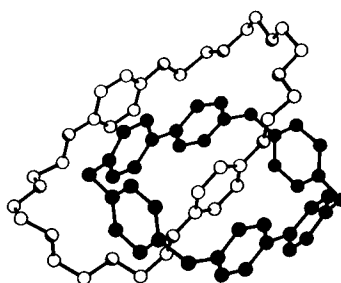
1

J.-Y. Ortholand, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart*, D. J. Williams

Angew. Chem. 101 (1989) **1402**...1404

Ein polymolekularer Donor-Acceptor-Stapel

Eine templatgesteuerte Eintopfreaktion liefert in 70 % Ausbeute das [2]-Catenan **1**, das aus π -elektronenreichem Decaoxa[13.13]paracyclophan (offene Kreise) und einem elektronenarmen Makrocyclen mit zwei Paraquat-*p*-phenylen-Einheiten (schwarze Kreise) besteht. Wie durch dynamische ^1H -NMR-Spektroskopie und durch Cyclovoltammetrie gezeigt wurde, ist **1** nicht nur im Festkörper, sondern auch in Lösung hoch geordnet. („a catenane made to order“).



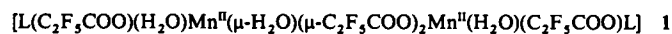
1

P. R. Ashton, T. T. Goodnow, A. E. Kaifer, M. V. Reddington, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart*, C. Vicent, D. J. Williams

Angew. Chem. 101 (1989) **1404**...1408

Ein [2]-Catenan auf Bestellung

Ein Wassermolekül zwischen zwei komplexierten Mn^{II} -Zentren – das ist das hervorstechendste Merkmal der Titelverbindung **1** (L = Dihydroimidazoleinheit mit >N-O- und $\text{>N-O}^{\cdot-}$ -Gruppierung). Eine ähnliche μ -Aqua-Brücke wie in **1** könnte in manchen natürlichen Proteinen vorliegen, z.B. im sauerstofftransportierenden Hämerythrin. Einfache Mn^{II} -Modellkomplexe waren bisher nur mit O^{2-} - und OH^- -Brücken bekannt. Die d^5 -Ionen in dieser Serie von Komplexen sind antiferromagnetisch gekoppelt; die Kopplungskonstanten nehmen in der Reihe $\text{O}^{2-} > \text{OH}^- > \text{H}_2\text{O}$ jeweils um etwa eine Größenordnung ab.



A. Caneschi, F. Ferraro, D. Gatteschi*, M. C. Melandri, P. Rey, R. Sessoli

Angew. Chem. 101 (1989) **1408**...1409

Synthese, Struktur und magnetische Eigenschaften eines zweikernigen Mangan(II)-Komplexes mit einer μ -Aqua- und zwei μ -Carboxylato-Brücken

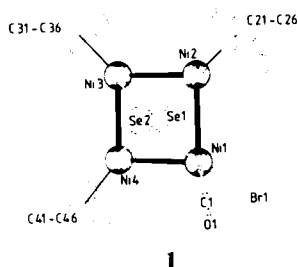
Drei Aspekte müssen bei der Diskussion der Bindung in Kohlenstoff-Goldclustern berücksichtigt werden: die tangentialen Au-Au-Bindungen, die radialen Bindungen zwischen Au und dem Zentralatom sowie den äußeren Liganden und die Bevorzugung der 6s-5d- relativ zur 6s-6p-Hybridisierung. Nicht-relativistische und relativistische MO-Berechnungen ergaben, daß die formal geschlossene d^{10} -Schale der Au^{\oplus} -Ionen im Cluster $[(\text{LAu})_6\text{C}]^{2\oplus}$ durch Wechselwirkung mit den anderen Au-Zentren, dem Zentralatom und den Liganden L zunehmend stärker aufgebrochen wird und Au-Au-Wechselwirkungen entsprechend wahrscheinlicher werden.

N. Rösch*, A. Görling, D. E. Ellis, H. Schmidbaur*

Angew. Chem. 101 (1989) **1410**...1412

Auophilie als konzertierter Effekt: Relativistische MO-Berechnungen für Kohlenstoff-zentrierte Goldcluster

Metallreiche Clusterverbindungen mit neuartigen Strukturen entstehen bei der Umsetzung von $[\text{NiCp}'(\text{CO})\text{Br}]$ (Cp' = Methylcyclopentadienyl) mit $\text{Se}(\text{SiMe}_3)_2$. Der 66e-Cluster **1** ist dabei als Zwischenstufe auf dem Weg zu größeren Clustern aufzufassen. Durch fraktionierende Kristallisation konnten insgesamt vier Komplexe rein isoliert werden, die alle durch Röntgenstrukturanalysen charakterisiert wurden.

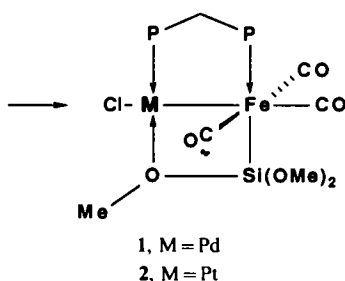


D. Fenske*, A. Hollnagel

Angew. Chem. 101 (1989) **1412**...1414

Neue Nickelcluster mit Se und Cp' als Liganden: $[\text{Ni}_4\text{Se}_2(\text{CO})\text{BrCp}'_3]$, $[\text{Ni}_6\text{Se}_4\text{Cp}'_3]$, $[\text{Ni}_{15}\text{Se}_{10}(\text{CO})_3\text{Cp}'_8]$ und $[\text{Ni}_{15}\text{Se}_{10}(\text{CO})\text{Cl}_2\text{Cp}'_8]$

Ein $\text{MM}'\text{SiO}$ -Vierring kennzeichnet die Komplexe **1** und **2**. Die neuartige $\eta^2\text{-}\mu_2\text{-SiO}$ -Brücke ist bei **1** in Lösung hemilabil (nur ein OMe - ^1H -NMR-Signal), bei **2** dagegen stabil. Diese Befunde könnten zu einem besseren Verständnis der Stabilisierung von koordinativ ungesättigten, katalytisch aktiven Mehrkernkomplexen auf Trägern wie SiO_2 beitragen ($\text{P}^*\text{P} = \text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$).



P. Braunstein*, M. Knorr, A. Tiripicchio, M. Tiripicchio Camellini

Angew. Chem. 101 (1989) **1414**...1416

Komplexe mit einer $\eta^2\text{-}\mu_2\text{-SiO}$ -Brücke; Struktur des Zweikernkomplexes $[\text{Fe}(\text{CO})_3\{\mu\text{-Si}(\text{OMe})_2\text{OMe}\}(\mu\text{-dppm})\text{PdCl}]$ (Fe-Pd)

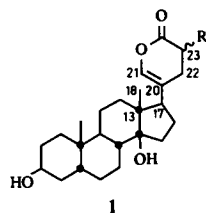
Der chemische Transport von Lanthanoidhalogeniden über die Gasphase ist z. B. mit AlCl_3 möglich; dabei bilden sich nach spektroskopischen Untersuchungen „Gaskomplexe“ $\text{LnAl}_3\text{Cl}_{12}$ und $\text{LnAl}_4\text{Cl}_{15}$. Jetzt konnte die Holmium-haltige Titelverbindung durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden. $\text{HoAl}_3\text{Cl}_{12}$ enthält quadratische HoCl_8 -Antiprismen, die über Kanten mit AlCl_4 -Tetraedern verknüpft sind. Insgesamt entstehen schraubenförmig angeordnete Ketten.

D. Hake, W. Urland*

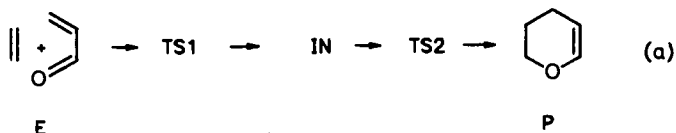
Angew. Chem. 101 (1989) **1416**...1417

$\text{HoAl}_3\text{Cl}_{12}$ in kristalliner Form

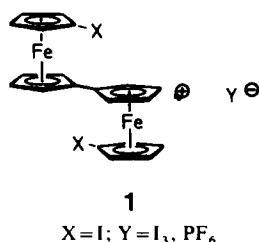
Wie greifen herzaktive Steroidlactone in das molekulare Geschehen ein? Man weiß, daß sie die Na^+/K^+ -ATPase hemmen, ein Enzym, das den aktiven Transport von Na^+ und K^+ durch die Plasmamembran tierischer Zellen bewirkt. Um festzustellen, wo das Enzym die Steroidlactone bindet, wurde ein flexibler Syntheseweg für Verbindungen des Typs **1** entwickelt. Angestrebt werden Substanzen mit einer reaktiven Gruppe R. Die Stammverbindung **1**, $\text{R}=\text{H}$, hemmt die Na^+/K^+ -ATPase und ist positiv inotrop wirksam.



Überraschend unterschiedlich sind die Reaktionsprofile der (Hetero-)Diels-Alder-Reaktionen Acrolein + Ethen [Gl. (a)] und Butadien + Ethen. Aufwendige AM1/CI-Rechnungen ergaben, daß für Reaktion (a) die unkompliziertere RHF-Methode zu durchaus befriedigenden Ergebnissen führt: Für die Eigenschaften der zweiten Übergangsstruktur, die im allgemeinen den Reaktionsverlauf bestimmt, werden mit RHF-, UHF- und CI-Rechnungen nur wenig differierende Resultate erhalten. Die Existenz eines relativ zu den beiden Übergangsstrukturen geringfügig stabilisierten polar-radikaloiden Intermediats kann nicht ausgeschlossen werden.



Von $>10^9 \text{ s}^{-1}$ bei 4.2 K auf $<10^7 \text{ s}^{-1}$ bei 350 K ändert sich die Geschwindigkeit des intramolekularen Elektronentransfers, wenn im gemischtvalenten festen Diiod(biferrocen)iumsals 1 das I_3^- -Ion gegen PF_6^- ausgetauscht wird. Dies geht aus Mößbauer- sowie aus EPR-Spektren hervor. Coulomb-Wechselwirkungen zwischen Kation und umgebenden Anionen sind für die Transfargeschwindigkeit entscheidend.



L. F. Tietze*, J. Fennen, E. Anders*

Angew. Chem. 101 (1989) **1420**... 1422

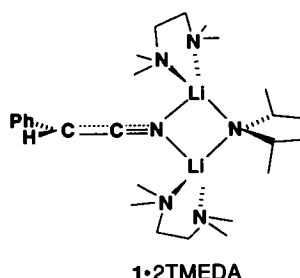
Mechanismus der Hetero-Diels-Alder-Reaktion von Oxadienen und Alkenen; Berechnung des Systems Acrolein/Ethen

R. J. Webb, A. L. Rheingold, S. J. Geib, D. L. Staley, D. N. Hendrickson*

Angew. Chem. 101 (1989) **1422**... 1424

Deutliche Anionenabhängigkeit der Temperatur, bei der in gemischtvalenten 1',1'''-disubstituierten (Biferrocen)iumsalsen die Valenzfixierung aufgehoben wird

Erstmals strukturell charakterisiert wurde das Addukt aus einem Monoanion und einer Base, wie es bei der Umsetzung einer CH-aciden Verbindung (hier Phenylacetonitril) mit ≥ 2 Moläquivalenten Base (hier Lithiumdiisopropylamid) entsteht – ein „QUADAC“ ($1 \cdot 2 \text{ TMEDA}$). Wie ein „Dianion“ reagiert es mit Alkylhalogeniden und D_2O zum dialkylierten bzw. dideutierten Produkt.

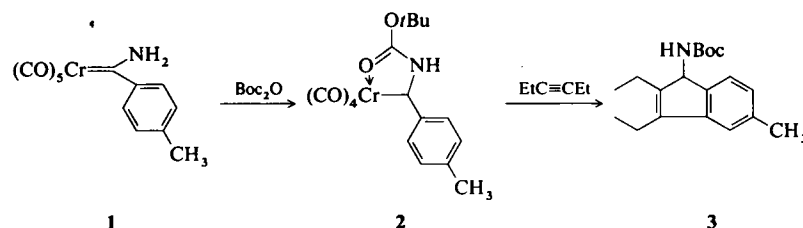


W. Zarges, M. Marsch, K. Harms, G. Boche*

Angew. Chem. 101 (1989) **1424**... 1425

Röntgenstrukturanalyse von α -Lithio-phenylacetonitril · Lithiumdiisopropylamid · 2 Tetramethylethylendiamin – ein „Quasi-Dianion-Komplex“

Durch Einführung N-terminaler Acyl- oder Boc-Funktionen lassen sich Aminocarben-Komplexe wie 1 aktivieren. Bereits bei Raumtemperatur bilden sich unter CO-Verlust fünfgliedrige Acylaminocarben-Chelatkomplexe wie 2. Diese Komplexe können nun unter milden Bedingungen durch Alkine zu Fünf- (z. B. 3) und Sechsring-Verbindungen anelliert werden.



K. H. Dötz*, D. Grotjahn, K. Harms

Angew. Chem. 101 (1989) **1425**... 1427

Aktivierte Aminocarben-Komplexe des Fischer-Typs: Synthese, Struktur und Anellierungsreaktionen

Katalytische Reaktionen vom Typ Dichlormethan \rightarrow Keten und Chlorbenzol \rightarrow Benzoessäureester (oder Benzaldehyd) gelingen mit Pd-Komplexen, wenn auch die Turnover-Zahlen vorerst noch gering sind. Die C-Cl-Bindung in CH_2Cl_2 wird bereits durch $[\text{Pd}(\text{PCy}_3)_2(\text{dba})]/\text{PCy}_3$ und die C-Cl-Bindung in PhCl durch $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2/\text{PCy}_3$ aktiviert (Cy = Cyclohexyl). Entscheidend ist die Natur des Phosphors: Basenstärke und Kegelwinkel müssen in einem bestimmten Bereich liegen. Vorprodukte der Carbonylierung sind die Komplexe 1 und 2.

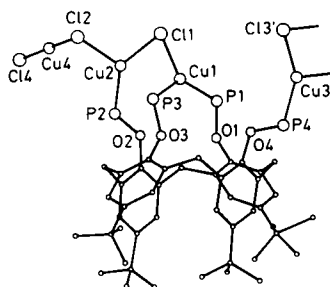


M. Huser, M.-T. Youinou, J. A. Osborn*

Angew. Chem. 101 (1989) **1427**... 1430

Aktivierung der C-Cl-Bindung: Katalytische Carbonylierung von Dichlormethan und Chlorbenzol

Neue phosphorhaltige Donorliganden, die fähig sind, mehrere Metallatome zu koordinieren, leiten sich von einem Calix[4]aren-Derivat ab. Dieser Ligand ist ein cyclisches Tetramer aus *m*-verknüpften (2-*R*₂PO-5-*t*Bu-C₆H₂)-CH₂-Einheiten. Rechts ist die Hälfte des zentrosymmetrischen Komplexes mit vier unterschiedlich gebundenen Kupferatomen gezeigt (ohne Liganden R), der bei der Umsetzung dieses Liganden mit [Cu(CO)Cl]_n gebildet wurde.

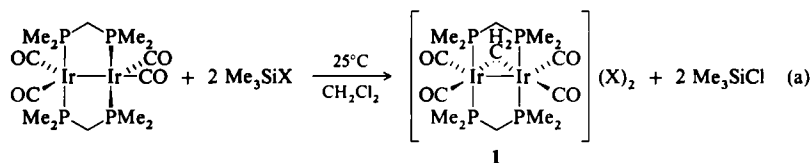


C. Floriani*, D. Jacoby, A. Chiesi-Villa, C. Guastini

Angew. Chem. 101 (1989) **1430**...1431

Aggregation von Metall-Ionen durch funktionalisierte Calixarene; Synthese und Struktur eines achtkernigen Kupfer(I)-chlorid-Komplexes

Nucleophil und nicht – wie üblich – elektrophil angreifbar ist die μ -CH₂-Brücke von **1**. Eine mögliche Erklärung für diesen drastischen Unterschied zwischen **1** und Herrmann-Carbenkomplexen könnte die Kombination aus Dikation-Charakter und vier CO-Liganden sein, die beide die für das freie p-Orbital des CH₂-Liganden verfügbare Elektronendichte des Metallzentrums reduzieren. **1** entstand gemäß Gleichung (a) und reagierte beispielsweise mit dem H⁺-Donor HBsBu₃⁺ zum Me-verbrückten Komplex [Ir₂(CO)₂(μ -CH₃)L₂]X, X = CF₃SO₃.



M. K. Reinking, P. E. Fanwick, C. P. Kubiak*

Angew. Chem. 101 (1989) **1431**...1433

Der elektrophile Methylenkomplex [Ir₂(μ -CH₂)(CO)₄(PMe₂CH₂PMe₂)₂]-[CF₃SO₃]₂ und seine Reaktion mit H⁺ zu einem Methyl-verbrückten Komplex

• Korrespondenzautor

Neue Bücher

Nitrosamines. Toxicology and Microbiology
M. J. Hill

M. Metzler

Angew. Chem. 101 (1989) **1434**

Corrigendum

1434

Advanced Materials

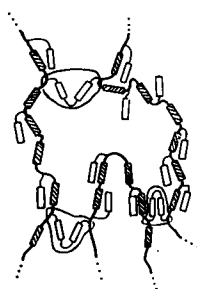
Editorial Essay: The European Ceramic Society (ECerS) is a federation of ceramic societies from eleven European nations. The Society was run for the first two years of its existence by the Dutch ceramists but now control has passed over to the Germans who will direct matters for the next two years. The first president of the new Society explains its aims and constitution.

R. Metselaar*

Angew. Chem.
Adv. Mater. 101 (1989) **1436**...1437

The European Ceramic Society (ECerS)

Review: Multifunctional and oriented structures are of crucial importance in materials science. Liquid crystalline (LC) elastomers are supramolecular systems which combine the properties of LC phases (order and mobility) with rubber elasticity, a typical property of polymers. LC elastomers with different molecular structures can be prepared by cross linking LC polymers (see figure) while retaining the LC phases.

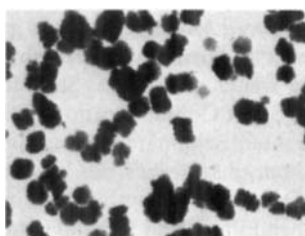


R. Zentel*

Angew. Chem.
Adv. Mater. 101 (1989) **1437**...1445

Liquid Crystalline Elastomers

Review: Nanocrystalline materials which can be plastically deformed at low temperatures have revolutionized the applications for ceramics. Two methods for the production of high-tech ceramics with grain sizes of less than 1 μm are described and the quality of the materials, for example ZrO_2 powder (see figure), assessed.

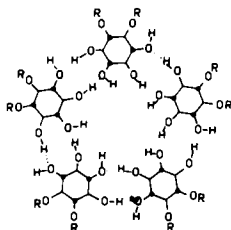


G. W. Kriechbaum*, P. Kleinschmit*

Angew. Chem.
Adv. Mater. 101 (1989) **1446**...1453

Superfine Oxide Powders—Flame Hydrolysis and Thermal Synthesis

Review: Low molecular weight liquid crystals have been used extensively in electrooptic displays. New non-polymer thermotropic materials (see figure for an example) have now opened the way to further technical applications such as anisotropic reaction media, brake and clutch systems, laser optics and, of course, more varied electrooptic devices.



R. Eidenschink*

Angew. Chem.
Adv. Mater. 101 (1989) **1454**...1459

Liquid Crystals—New Compounds, New Applications

Research News: Dynamic Angle Spinning (DAS) and Double Rotation (DOR) solid state NMR are two new methods which have recently been applied to the study of elements with half-integral quadrupolar spins. An increase in resolution is achieved over magic angle spinning (MAS) NMR by spinning the sample at two different angles, either sequentially (DAS), or simultaneously (DOR).

B. Blümich*

Angew. Chem.
Adv. Mater. 101 (1989) **1459**...1460

High Resolution Solid State NMR of Quadrupolar Nuclei

Research News: Biomaterials Highlights III. In the third article of the series, the methods which are used to fix implants to the body's tissue are examined, which include cementing and mechanical fixation. The surfaces of the implants play an important role in interactions with the body. Various coatings are described and the application of isoelastic implants discussed.



G. Heimke*

Angew. Chem.
Adv. Mater. 101 (1989) **1461**...1464

Bone Replacements: Implant Materials and the Modes of Implant Fixation

Conference Reports: *Ralph Setton* reports on his visit to an international symposium on graphite intercalation compounds, *Hermann Schmalzried* on the Annual Meeting of the German physical chemists which this year concentrated on solid state chemistry and physics, and *Hans Reuter* on a meeting on the sol-gel processing of ceramics.

Angew. Chem.
Adv. Mater. 101 (1989) **1464**...1468

Materials Forum 1468

Book Reviews 1470

Conference Calendar 1473

Neue Geräte und Chemikalien A-358

Bezugsquellen A-373

Englische Fassungen aller Aufsätze und Zuschriften dieses Heftes erscheinen in der Oktober-Ausgabe der *Angewandten Chemie International Edition in English*. Entsprechende Seitenzahlen können einer Konkordanz im November-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 15. 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.

In den nächsten Heften werden unter anderem folgende Aufsätze erscheinen:

Materialien für die optische Datenspeicherung
M. Emmelius et al.

Zur Kristallchemie der oxidischen Hochtemperatur-Supraleiter und deren kristallchemischen Verwandten
Hk. Müller-Buschbaum

Grundlagen der Silicium-Chemie: Molekülzustände Silicium enthaltender Verbindungen
H. Bock

Bildverbesserung – chemisch, digital, visuell
J. Lohmann

Synthese, Struktur und Reaktivität schwefelreicher Cyclopentadienylübergangsmetallkomplexe: Schwefelchemie aus metallorganischer Sicht
J. Wachter

ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

Kuratorium:

H. G. von Schnering, 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 Gölit

Redakteurinnen: Gerlinde Kruse, Ulrike Schröder,
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):

(Preise für 1990 in Klammern)

Jahresbezugspreis	DM 695.00 (745.00)
Einzelheft	DM 64.00 (68.00)
Für Mitglieder der Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh):	
Institutionelle Mitglieder	DM 490.00 (640.00)
Ordentliche Mitglieder	DM 250.00 (250.00)
Studentische Mitglieder	DM 98.00 (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