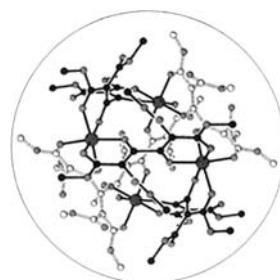


# ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben  
von der Gesellschaft  
Deutscher Chemiker

102 (1990) 3

**Das Titelbild zeigt** die Struktur eines annähernd *T*-symmetrischen Chelat(4-)Ions, dessen Kern ein Tetraeder aus vier Cobalt(II)-Ionen (dunkelblau) ist (Blickrichtung entlang der kristallographischen  $C_2$ -Achse). Die vier Cobalt(II)-Ionen werden über die sechs Tetraederkanten jeweils durch eine doppelt zweizähnige Chelat(2-)Klammer (grün) verknüpft, so daß jedes der vier Metall-Ionen oktaedrisch von sechs Sauerstoffatomen (rot) umgeben ist. Das komplexe Chelat(4-)Ion entsteht durch *spontane Selbstorganisation*, ein in der Natur weit verbreitetes Aufbauprinzip. Dabei entsteht zuerst durch Templat-Verknüpfung von zwei Malonester-Monoanionen mit Oxalylchlorid der Brückenligand Tetramethyl-2,3-dioxobutan-1,1,4,4-tetracarboxylato(2-). Mehrkerige Metallchelatkomplexe sind als Modellsubstanzen bei der Aufklärung von Struktur und Wirkungsweise der aktiven Zentren in Metalloproteinen von erheblichem Interesse. Mehr über Herstellung und Struktur vierkerniger Mn<sup>II</sup>-, Co<sup>II</sup>- und Ni<sup>II</sup>-Chelat(4-)Ionen mit idealisierter *T*-Symmetrie berichten R. W. Saalfrank et al. auf S. 292 ff.



## Aufsätze

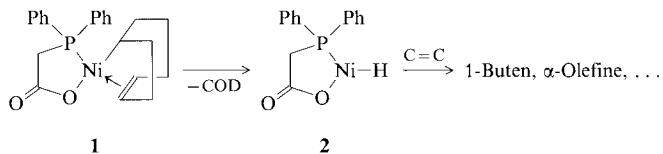
**Da Energieerzeugung und -bedarf selten räumlich und zeitlich zusammenfallen**, sind Energiespeicher unabdingbar. Die Forderung nach hoher Energiedichte im Speicher, hoher exergetischer Qualität und unbegrenzter Lagerfähigkeit der gespeicherten Energie führt dazu, daß hauptsächlich Speicher chemischer Energie, d. h. Brennstoffe, genutzt werden. Ideal wären reversible, umweltkonforme Methoden der Energiespeicherung. Das reversible MgH<sub>2</sub>-Mg-System bietet sich als Wasserstoffspeicher und als Hochtemperatur-Wärmespeicher besonders an. Koppelt man dieses System mit einem Tieftemperatur-Metallhydridwärmespeicher, so können zugleich Hochtemperaturwärme und Eis erzeugt werden; eine Wärmetransformation ist auf diese Art ebenfalls möglich.

B. Bogdanović \*, A. Ritter, B. Spliethoff

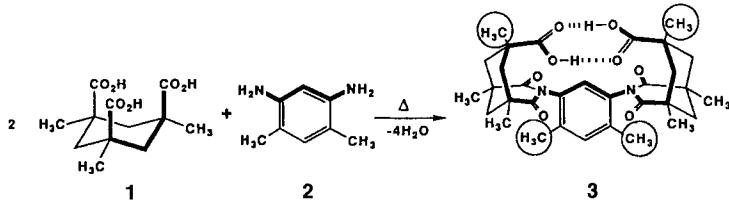
*Angew. Chem.* 102 (1990) 239...250

Aktive MgH<sub>2</sub>-Mg-Systeme als reversible chemische Energiespeicher

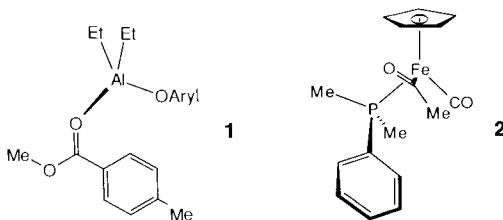
**Katalysatoren sind aus der Technik nicht mehr wegzudenken;** 60 bis 70 % aller Industriechemikalien dürfen zu irgendeinem Zeitpunkt mit Katalysatoren in Kontakt kommen. Nickel ist neben Cobalt wohl das Metall, das dafür technisch am häufigsten genutzt wird. CC-Verknüpfungen sind eine spezielle Domäne der Nickelkatalyse. Als eigentlicher Katalysator, z. B. für die Oligomerisierung von Ethen, fungiert ein Nickelhydridkomplex wie **2**. In der Vorstufe **1** ist der Organoteil für die Stabilität des Komplexes und der Chelatteil für die Steuerung der Katalyse zuständig.



**Molekulare Erkennung, ein Zauberwort der modernen Organischen Chemie**, umschreibt das schon lange bekannte und für biochemische Prozesse besonders wichtige Phänomen, daß gewisse molekulare Strukturen zueinander passen und miteinander wechselwirken. Ein Beispiel ist die Agonist-Rezeptor-Interaktion. Die Palette von Rezeptor-Modellverbindungen wurde in den letzten Jahren rasch erweitert, z. B. um Nischenmoleküle („cleft structures“) wie **3**, das durch Reaktion der Kampschen Tricarbonsäure **1** mit dem Diamin **2** gut zugänglich ist.

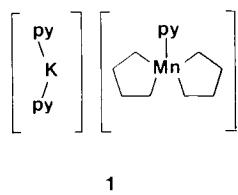


**Die Bedeutung elektronischer Effekte für die Konformation von Addukten aus Lewis-Säuren und Carbonylverbindungen wie **1** sowie von Übergangsmetallkomplexen wie **2**, die *cis*-ständig einen  $\pi$ -bindenden Liganden und beispielsweise einen Acyl- oder Nitrosylliganden enthalten, wird in dieser Übersicht diskutiert. Die Erkenntnisse können auch zum besseren Verständnis der Stereochemie einer Reihe metallinduzierter Reaktionen beitragen.**



## Zuschriften

**Aus vier Ethenmolekülen entstanden sind die beiden Butandiyl-Liganden im neuen Manganat(+III) **1**, das aus Manganocen, Naphthalinkalium, Ethen und Pyridin synthetisiert wurde. Reduziert man Manganocen hingegen mit Naphthalinlithium in Gegenwart von Trimethylphosphoran, so kann  $[\text{Li}(\text{tmeda})_2]\text{Mn}(\eta^4\text{-C}_{10}\text{H}_8)(\text{PMe}_3)_3$  isoliert werden. Dieses diamagnetische Manganat(-I) enthält einen  $\eta^4$ -gebundenen Naphthalin-Liganden.**



W. Keim\*

Angew. Chem. 102 (1990) **251**...260

Nickel: Ein Element mit vielfältigen Eigenschaften in der technisch-homogenen Katalyse

J. Rebek, Jr.\*

Angew. Chem. 102 (1990) **261**...272

Molekulare Erkennung mit konkaven Modellverbindungen

S. Shambayati, W. E. Crowe,  
S. L. Schreiber\*

Angew. Chem. 102 (1990) **273**...290

Konformation und Struktur von Organometallkomplexen im Festkörper: zwei für das Verständnis chemischer Reaktionen wichtige Studien

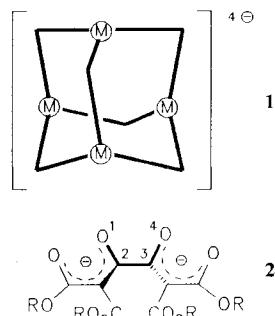
K. Jonas\*, G. Burkart, C. Häselhoff,  
P. Betz, C. Krüger

Angew. Chem. 102 (1990) **291**...292

Erste Verknüpfung eines Metallatoms mit vier Ethenmolekülen zu einem Metalla-spiroalkan

**„Adamantanoide“ Metallchelatkomplexe **1****

können als Ammoniumsalze durch spontane Selbstorganisation aus Malonester,  $\text{MeLi}/\text{MCl}_2$ , Oxalylchlorid und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  erhalten werden. Die Ausbeuten dieser Eintopfsynthese betragen 80–87%. M bedeutet Mn, Co, Ni; die bekannte Mg-Verbindung ist auf diesem Weg sogar in 90% Ausbeute zugänglich. Die M-Kerne sind durch Chelat-Anionen **2** verbunden, die sich formal durch Templaterverknüpfung von Malonester und Oxalylchlorid bilden.

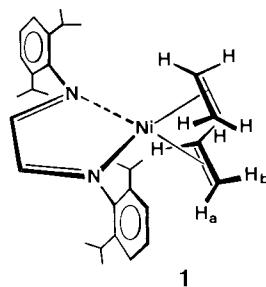


R. W. Saalfrank\*, A. Stark, M. Bremer,  
H.-U. Hummel

*Angew. Chem.* 102 (1990) 292...295

Vierkernige Chelat(4-)Ionen zweiwertiger Metalle (Mn, Co, Ni) mit idealisierter T-Symmetrie durch spontane Selbstorganisation

**Tiefviolette Quader eines 18e-Ni<sup>0</sup>-Komplexes mit zwei Ethenliganden** entstehen, wenn man Tris(ethen)nickel(0) in Pentan mit 1,4-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,4-diazabutadien umsetzt (siehe **1**). Die Ethenliganden dieses äußerst reaktiven Komplexes lassen sich beispielsweise durch 1,5-Hexadien und Cyclooctatetraen austauschen. Eine Verknüpfung der beiden Ethenliganden mit dem Ni-Atom zu einem Nickelacyclopentankomplex gelang nicht.

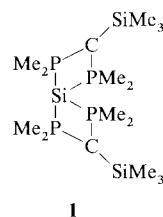


W. Bonrath, K. R. Pörschke\*,  
S. Michaelis

*Angew. Chem.* 102 (1990) 295...297

Über einen (1,4-Diazabutadien)bis-(ethen)nickel(0)-Komplex und verwandte Verbindungen

**Neue Wege in der Siliciumchemie** könnte die Titelverbindung **1** eröffnen, in der die Diphenyldiphosphinomethanid-Liganden an das Si<sup>II</sup>-Zentrum  $\sigma$ -gebunden sind. Wie die analogen Germanium- und Zinnverbindungen ist **1** pseudo-trigonal-bipyramidal; bemerkenswerterweise steht **1** aber der Zinnverbindung strukturell näher.

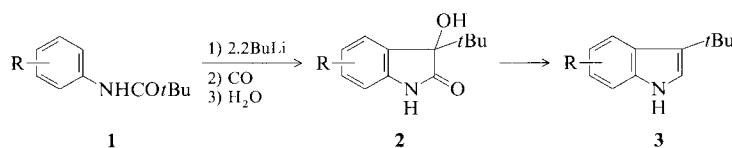


H. H. Karsch\*, U. Keller, S. Gamper,  
G. Müller

*Angew. Chem.* 102 (1990) 297...298

$\text{Si}[(\text{Me}_2\text{P})_2\text{C}(\text{SiMe}_3)]_2$ , eine stabile  $\sigma$ -Molekülverbindung des zweiwertigen Siliciums

**Einen neuen Zugang zu Indol-Derivaten **3**** bietet die Titelreaktion. Die bisher recht begrenzten Möglichkeiten, die Carbonylierung von Organolithium-Verbindungen für Synthesen zu nutzen, werden wesentlich erweitert. Die doppelte Lithierung von **1**, Carbonylierung der Zwischenstufe bei Raumtemperatur und die abschließende Protonierung ergeben die Verbindungen **2**, die problemlos in **3** umgewandelt werden können.



K. Smith\*, G. J. Pritchard

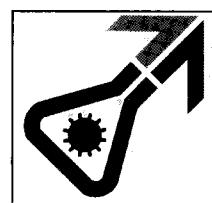
*Angew. Chem.* 102 (1990) 298...299

Carbonylierung doppelt lithierter *N*-Pi-*valoylanilin*-Derivate, ein neuer Weg zu Dioxindolen durch intramolekulare Abfangreaktion aromatischer Acyllithium-Verbindungen

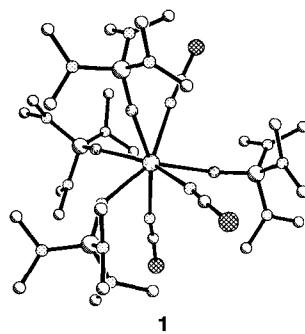
**For the USA and Canada:** ANGEWANDTE CHEMIE (ISSN 0044-8249) is published monthly by VCH Publishers, Inc., 303 N.W. 12th Avenue, Deerfield Beach FL 33442-1788; Telex 5101011104 VCHPUB; Telefax (305)428-8201; Telephone (305) 428-5566 or (800)422-8824. Second-class postage paid at Deerfield Beach FL 33441. Annual subscription price: US\$ 440.00/467.00 (air mail) 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, c/o VCH Publishers, Inc., 303 N.W. 12th Avenue, Deerfield Beach FL 33442-1788.

**ACHEMA 91**  
FRANKFURT AM MAIN  
9. - 15. 6. 1991



**Unter extrem milden Bedingungen und wasserfrei** lassen sich Lanthanoid- und Übergangsmetallkomplexe auf dem sogenannten Ammoniumsalz-Weg herstellen. Dabei werden Metallpulver und Ammoniumsalz in Toluol/ Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPA) erst mit Ultraschall behandelt und dann auf 90 °C erwärmt. Die resultierenden Komplexe, z. B. die Titelverbindung **1**, liegen im Kristall monomer vor. Die wasserfreien Komplexsalze sollten sich als Vorläufer für die Gasphasenabscheidung von Metalloxidfilmen eignen.

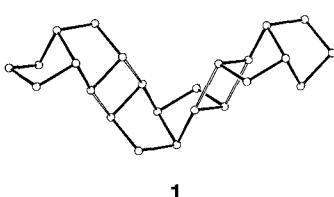


D. Barr, A. T. Brooker, M. J. Doyle,  
S. R. Drake, P. R. Raithby\*, R. Snaith,  
D. S. Wright

Angew. Chem. 102 (1990) 300...301

Der Ammoniumsalz-Weg zu Lanthan-salzkomplexen: Synthese und Röntgen-strukturanalyse von  $\text{La}(\text{NCS})_3 \cdot 4 \text{ HMPA}$

Durch die Oxidation von Tellur mit  $\text{WCl}_6$  entsteht  $\text{Te}_8[\text{WCl}_6]_2$ . Das bicyclische  $\text{Te}_8^{2+}$ -Kation ist im Kristall zu Ketten assoziiert (siehe 1) und kann als Tellurpolykation  $[\text{Te}_n]^{4+}$  aufgefaßt werden. Solche Polykationen sind schon vor nahezu 20 Jahren von R. J. Gillespie postuliert worden, konnten aber bis heute nicht strukturell charakterisiert werden.

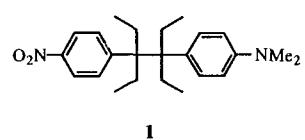


J Beck \*

Angew. Chem. 102 (1990) 301...302

## $\text{Te}_8^{2+}$ , ein neues Tellur-Polykation

**Bis zu  $10^{20}$ mal schneller ist die Fragmentierung von 1**, wenn es als Radikalion und nicht als Neutralverbindung vorliegt. Diese Beschleunigung hat thermodynamische Gründe, die sogar bei leicht endergonen Prozessen praktisch ausschließlich zu einer Erniedrigung der Energie des Übergangszustands führen. Für Fragmentierungen von Radikalionen wird die Bezeichnung (katio-/anio)metabolatisch vorgeschlagen.

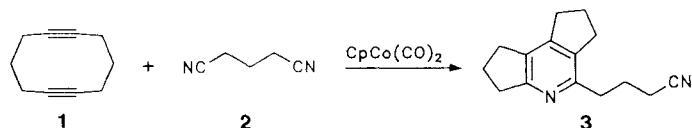


P. Maslak \*, J. N. Naryaez

Angew. Chem. 102 (1990) 302 ... 304

Mesolytische Spaltung von C-C-Bindungen, ein Vergleich mit homolytischen und heterolytischen Prozessen am gleichen Substrat

**Das Pyridinderivat 3 entsteht unerwartet aus Cyclodecadiin 1 und Glutaronitril 2** in Gegenwart von CpCo(CO)<sub>2</sub> als Katalysator. Formal muß dazu eine C≡C-Bindung von **1** geöffnet werden. Die Bildung von **3** läßt sich über ein Gleichgewicht erklären, an dem unter anderem ein Cobaltacyclopentadien und überraschenderweise die Titelverbindungen beteiligt sind.

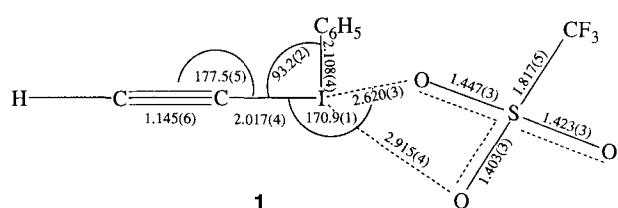


R. Gleiter\*, D. Kratz

Angew. Chem. 102 (1990) 304...307

## Cycloadditionsreaktionen mit CpCo-stabilisierten Cyclobutadienderivaten

**Eine der kürzesten C≡C-Bindungen** charakterisiert die Titelverbindung **1**, die eine extrem starke CH-Säure sein sollte. Bei der Synthese von **1** nutzte man den jüngst gefundenen hohen Stabilisierungseffekt von  $\beta$ -Stannyresten für Carbenium-Ionen ( $R_3Sn-C-C^{\oplus}$ ). Durch Addition des „Zefirov-Reagens“  $PhIO/(CF_3SO_2)_2O$  an Tri-*n*-butylstannylacetylen entsteht primär ein energiereiches Vinylkation, das zum Iodonium-Salz **1** und (*n*Bu<sub>3</sub>Sn)<sub>2</sub>O zerfällt.

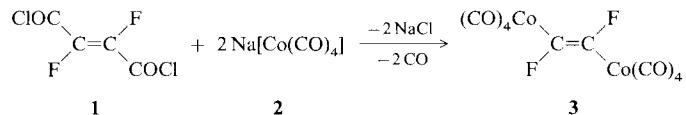


P. J. Stang\*, A. M. Arif, C. M. Crittell

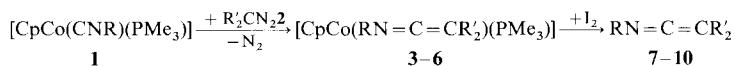
Angew. Chem. 102 (1990) 307 ... 308

Ethylin(phenyl)iodonium-triflat,  
 $[\text{HC}\equiv\text{CIPh}][\text{OSO}_2\text{CF}_3]$ , – Darstellung,  
spektroskopische Eigenschaften, Bil-  
dungsmechanismus und Röntgenstruk-  
turanalyse

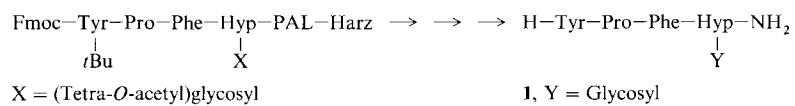
**Durch Umsetzung von Difluorfumarsäuredichlorid 1 mit Natriumtetracarbonylcobaltat 2** gelingt es, das in freier Form äußerst instabile Difluorethin am Komplex aufzubauen und zu stabilisieren. Der Difluorethin-Komplex 3 lässt sich nach einer Kristallstrukturanalyse auch als *trans*-1,2-Difluor-1,2-dimetalloethen auffassen.



**Die zweistufige Synthese freier Ketenimine** gelingt aus den gut zugänglichen Cobaltisocyanid-Komplexen **1** und Diaryldiazoalkanen **2**. Damit können Ketenimine an einem Metallzentrum nicht nur aus einem Carbenliganden und einem Isocyanid, sondern auch aus einem Isocyanidliganden und einer Carbenquelle, z. B. einem Diazoalkan, hergestellt werden. Die Komplexe **3–6** werden in 54–68 % Ausbeute erhalten, und aus ihnen können mit Iod bei Raumtemperatur die entsprechenden Ketenimine **7–10** freigesetzt werden (**3/7, 4/8, 5/9**: R = Me, CR<sub>2</sub>' = CPh<sub>2</sub>, C(p-Tol)<sub>2</sub>, Fluorenylid; **6/10**: R = CHMePh, CR<sub>2</sub>' = Fluorenylid).



**Membran-Glycoproteine gehören zu den wichtigsten Verbindungen** in der belebten Natur. Durch eine Festphasenmethode sind die Glycoproteinamide (Morphiceptin-Analoga) **1** jetzt gut zugänglich geworden (Glycosyl ist Galacto- oder Glucopyranosyl). Bei der Abspaltung vom Träger bleibt die empfindliche glycosidische Bindung intakt.



**Quantitative Aussagen über den anomeren Effekt bei Acetalen 1** wurden durch Gruppeninkremente möglich, die für das Schlüssel-C-Atom durch Vergleich der Bindungsenthalpien in Acetalen, Ethern und Kohlenwasserstoffen abgeleitet wurden. Die Extrastabilisierung durch den zweiten Sauerstoffsubstituenten ist überraschend groß und zeigt eine starke Substituentenabhängigkeit (Alkylphenylketonacetal –12.1, Formaldehydacetral –3.3 kcal mol<sup>–1</sup>).

**Die Barriere ΔG<sup>‡</sup> für die Rotation des Cp-Rings in **1**** beträgt bei –90 °C 34.2 ± 1.5 kJ mol<sup>–1</sup>, wie aus den <sup>13</sup>C-NMR-Spektren abgeleitet wurde. Die sterisch sehr anspruchsvollen übrigen Liganden dürften der Grund dafür sein, daß bei **1** und **2** die Rotation um die Cp-M-Bindung so stark gehindert ist, daß sie ab ca. –100 °C auf der NMR-Zeitskala langsam ist. Ersetzt man in **1** den Styrol durch einen Ethylenliganden, verändert sich das Cp-<sup>13</sup>C-NMR-Signal bis –95 °C nicht signifikant.

D. Lenz\*, D. Preugschat

Angew. Chem. 102 (1990) **308**...310

*trans*-1,2-Difluor-1,2-bis[(tetracarbonyl)cobaltio]ethen, ein Difluorethin-Komplex mit μ<sub>2</sub>-η<sup>1</sup>-η<sup>1</sup>-Koordination

B. Strecker, H. Werner\*

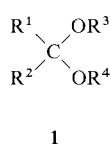
Angew. Chem. 102 (1990) **310**...311

Keteniminkomplexe aus Metallisocyaniden und Diazoalkanen

E. Bardají, J. L. Torres\*, P. Clapés, F. Albericio, G. Barany, G. Valencia

Angew. Chem. 102 (1990) **311**...313

Festphasen-Synthese von Glycopeptidamiden unter milden Bedingungen: Morphiceptin-Analoga

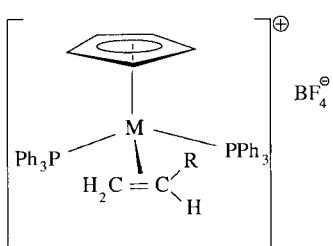


R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> = H, Alkyl, Aryl  
R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> = Alkyl

H.-D. Beckhaus, B. Dogan, S. Verevkin, J. Hädrich, C. Rüchardt\*

Angew. Chem. 102 (1990) **313**...314

Abhängigkeit der anomeren Stabilisierung von der Struktur bei Acetalen



**1**: M = Ru; R = Ph

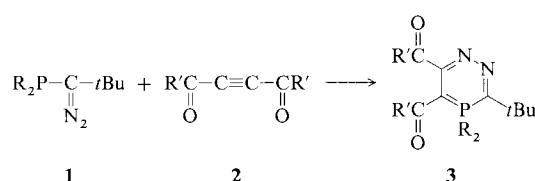
**2**: M = Os; R = Ph

R. Mynott\*, H. Lehmkuhl, E.-M. Kreuzer, E. Joußen

Angew. Chem. 102 (1990) **314**...316

Erste direkte Nachweise der gehinderten Rotation unsubstituierter η<sup>5</sup>-Cyclopentadienylgruppen in Lösung durch <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie

**Zu Partnern für [4+2]-Cycloadditionen werden Diazoalkane durch einen Phosphinosubstituenten am Diazokohlenstoffatom. Dies zeigen die Umsetzungen von **1**, R = OMe, Ph, mit **2**, R' = OMe, Ph, zu den Diaza- $\lambda^5$ -phosphininen **3**. Mit *t*BuC≡P dagegen reagieren die Diazoverbindungen **1** in „normaler“ [3+2]-Cycloaddition.**

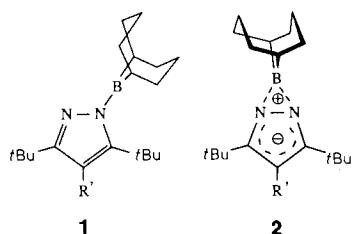


T. Facklam, O. Wagner, H. Heydt,  
M. Regitz\*

Angew. Chem. 102 (1990) **316** ... 318

[4+2]-Cycloadditionen von Phosphino-diazoalkanen: Synthese von 1,2,4 $\lambda^5$ -Diazaphosphininen

**Sterisch sehr anspruchsvolle Substituenten** machten die monomer vorliegenden Diorgano(pyrazolyl)borane **1** zugänglich. Die rasche Borylgruppen-Wanderung wird bei **1**, R' = H, bei ca. -100 °C auf der NMR-Zeitskala langsam. Es wird die Möglichkeit diskutiert, daß Verbindungen **1** bei zunehmender sterischer Beanspruchung die als Übergangszustand oder Zwischenstufe der Borylgruppen-Wanderung denkbare Struktur **2** annehmen.

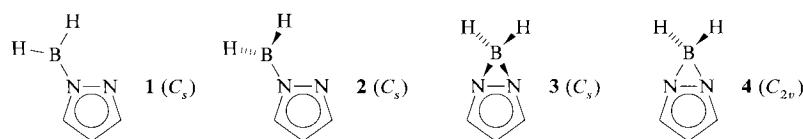


M. Yalpani\*, R. Köster, R. Boese\*,  
W. A. Brett

Angew. Chem. 102 (1990) **318** ... 320

Das erste monomere Diorgano(pyrazolyl)boran – ein nichtklassisches Boronium-Ion in Lösung?

**Eine Stabilitätsreihenfolge **1 > 2 > 3 > 4**** resultiert aus ab-initio-Rechnungen für unsubstituiertes Pyrazolylboran. Berücksichtigung der Elektronenkorrelation vertauscht die Reihenfolge von **2** und **3**. Die für **3** berechnete  $^{11}\text{B}$ -NMR-chemische Verschiebung ( $\delta = 19.3$ ) liegt in einem ganz anderen Bereich als die für sterisch anspruchsvolle substituierte Pyrazolylborane gemessene ( $\delta = 63.0$ –65.3). Dies lässt es fraglich scheinen, daß Strukturen vom Typ **3** in Lösung realisiert sind.

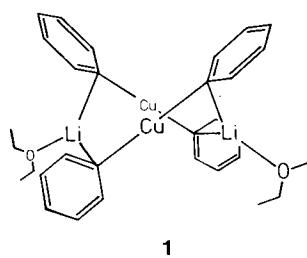


P. von R. Schleyer\*, M. Bühl

Angew. Chem. 102 (1990) **320** ... 322

Über die Bindungsverhältnisse in Pyrazolylboran, eine ab-initio/IGLO/NMR-Studie

**Welche Strukturen haben Cuprate?** Diese Frage konnte bisher weitgehend nur für „exotische“ Beispiele röntgenographisch beantwortet werden. Nun aber gelang die Aufklärung der Struktur von **1**, einem erstaunlich stabilen, unsubstituierten Phenylcuprat. **1** lässt sich als Achtring aus fast linearen CuPh<sub>2</sub>-Einheiten und trigonal-planar koordinierten Li-Atomen beschreiben.



N. P. Lorenzen, E. Weiss\*

Angew. Chem. 102 (1990) **322** ... 324

Synthese und Struktur eines dimeren Lithiumphenylcuprats:  $[\{\text{Li(OEt}_2\}\text{(CuPh}_2\}]_2$

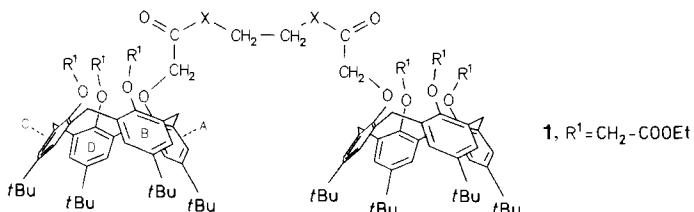
**Durch Reduktion oder Coreduktion von Metallsalzen in organischen Solventien** lassen sich unter milden Bedingungen feinverteilte Metall- und Legierungspulver herstellen. Mit dieser neuartigen „kalten Pulvertechnologie“ erhält man mikrokristalline bis röntgenamorphe Metalle und Legierungen (Partikelgröße gemäß REM-Aufnahmen 10–100 nm). Die Abscheidung gelingt auch auf Trägermaterialien, was für katalytische Anwendungen besonders interessant ist.

H. Bönnemann\*, W. Brijoux, T. Joußen

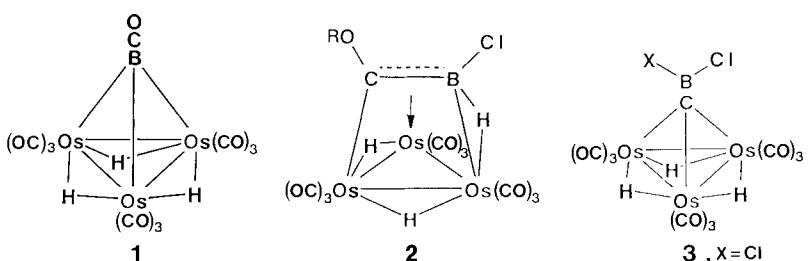
Angew. Chem. 102 (1990) **324** ... 326

Herstellung feinverteilter Metall- und Legierungspulver

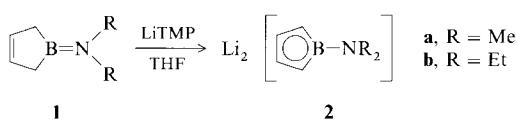
**Unabhängig voneinander können beide Molekülhälften von 1 je ein  $\text{Na}^+$ -Ion komplexieren**, wie  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch und massenspektrometrisch nachgewiesen wurde. Das ditope Rezeptormolekül entsteht durch Verknüpfung zweier Calix[4]aren-Einheiten mit Ethylenediamin ( $X = \text{NH}$ ).



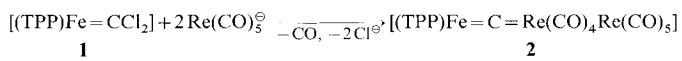
**Das Alkinkomplex-Analogon 2** entsteht beim elektrophilen Angriff von 9-Cl-9-BBN auf die BCO-Einheit von 1. Aus 2 ist durch Reaktion mit  $\text{BCl}_3$  der Cluster 3 zugänglich, so daß 2 als Modell der Zwischenstufe, die für die direkte Reaktion von 1 mit  $\text{BCl}_3$  zu 3 postuliert wurde, gesehen werden kann.  $R = 9\text{-Borabicyclo}[3.3.1]\text{nonan-9-yl}$ .



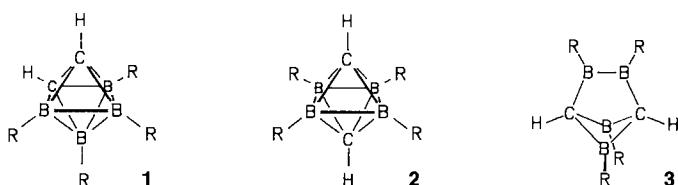
Schon bei Raumtemperatur erhält man aus den 2,5-Dihydro-1*H*-borolen 1 a, b die **dilithiierten Produkte 2 a, b**, wenn man als Base Lithium-2,2,6,6-tetramethylpiperid (LiTMP) verwendet; mit sterisch weniger anspruchsvollen Lithiumamiden bilden sich Borate. Im Kristall liegt **2b · TMEDA** als zentrosymmetrisches Dimer mit zwei pentahapto-gebundenen Li-Atomen pro Einheit vor.



Eine **Fe=C=Re-Re-Einheit** ist in der Titelverbindung **2** enthalten. Dieses 1,3-Dimetalla-allen ist ein neues Beispiel der seltenen carbidoverbrückten Komplexe. **2** entsteht durch Umsetzung des Dichlorcarben-Komplexes **1** mit Penta-carbonylrhenat (TPP = Tetraphenylporphyrinat).



**Elektronendonator-Substituenten am Bor** sollten die **Organoboran-Struktur 3** gegenüber den Strukturen der *cis*-Carbaborane **1** und **2** stabilisieren. Lipscomb et al. hatten vorausgesagt, daß **3** als Intermediat bei der Umlagerung von **1** in **2** auftritt. Jetzt gelang die Synthese von **3** ( $R = \text{NiPr}_2$ ) ausgehend von 1,1,2,2-Tetrakis(dichlorboryl)ethan über eine partielle Aminierung mit  $\text{HNiPr}_2$  sowie eine nachfolgende Enthalogenierung mit Na/K-Legierung.



A. M. McKervey\*, M. Owens,  
H.-R. Schulten, W. Vogt, V. Böhmer\*

Angew. Chem. 102 (1990) 326...328

Ein neuer Typ doppelter Calix[4]arene durch Verknüpfung der phenolischen Hydroxygruppen

D. P. Workman, H.-B. Deng,  
S. G. Shore\*

Angew. Chem. 102 (1990) 328...330

Lewis-Säure-induzierte Umwandlung eines terminalen Carbonylliganden:  
Synthese und Struktur des Alkincluster-Analogons  $[(\mu\text{-H})_3\text{Os}_3(\text{CO})_9\{\mu_3,\eta^2\text{-C(OBC}_8\text{H}_{14}\text{)B(Cl)}\}]$

G. E. Herberich\*, M. Hostalek,  
R. Laven, R. Boese

Angew. Chem. 102 (1990) 330...331

Borol-Dianionen: Metallierung von 1-(Dialkylamino)-2,5-dihydro-1*H*-borolen und die Struktur von  $\text{Li}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{BNiPr}_2) \cdot \text{TMEDA}$

W. Beck\*, W. Knauer, C. Robl

Angew. Chem. 102 (1990) 331...333

Synthese und Struktur des neuen  $\mu_2$ -Carbido-Komplexes  $[(\text{TPP})\text{Fe}=\text{C}=\text{Re}(\text{CO})_4\text{Re}(\text{CO})_5]$

A. Krämer, H. Pritzkow, W. Siebert\*

Angew. Chem. 102 (1990) 333...334

Ein bicyclisches Isomer der *cis*-Carbaborane  $(\text{CH})_2(\text{Br})_4$

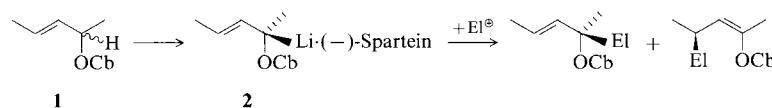
**Auffallend kurze Li- $\beta$ -C(Bu)- und Li- $\beta$ -H-Abstände** (ca. 235 bzw. 205 pm) charakterisieren das Tetramer  $[n\text{BuLi} \cdot \text{LiOtBu}]_4$  im Kristall. Die eine Hälfte der Li-Atome ist dreifach koordiniert (an zwei O-Atome und ein  $\alpha$ -C-Atom), die andere vierfach (an ein O-Atom, zwei  $\alpha$ -C-Atome und ein  $\beta$ -C-Atom). Anhand der Struktur dieses Tetramers kann man vorsichtig über die Struktur der komplexen Superbasen („Lochmann-Basen“)  $[\text{RLi} \cdot \text{MOR}']$  ( $\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ) spekulieren.

M. Marsch, K. Harms, L. Lochmann,  
G. Boche\*

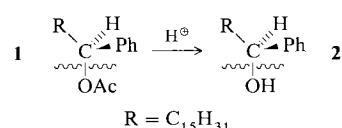
Angew. Chem. 102 (1990) 334...336

$[n\text{BuLi} \cdot \text{LiOtBu}]_4$ , Struktur eines *n*-Butyllithium-Lithium-*tert*-butoxid-Komplexes im Kristall

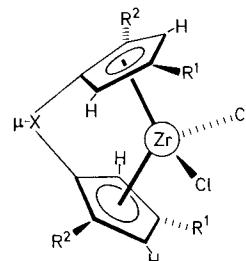
**Mit dem Komplex *n*-Butyllithium/(-)-Spartein** kann das racemische Carbamat **1** enantioselektiv zu **2** deprotoniert werden. Durch stereospezifische Substitution mit Elektrophilen werden optisch aktive funktionalisierte Olefine erhalten. Die Reaktionsfolge ist eine prinzipiell neuartige Möglichkeit zur enantioselektiven Synthese mit Allylmetall-Verbindungen ( $\text{Cb} = \text{C}(\text{O})\text{-NiPr}_2$ ).



**Bei hohen Oberflächendrücken** haben die Alkylgruppen von **1** keine Chance, in die Nähe der wässrigen Schwefelsäurephase zu kommen, eine bimolekulare Hydrolyse zu **2** ist die Folge; lediglich eine kleine Verringerung des Oberflächendrucks ermöglicht schon den Übergang zu einem unimolekularen Mechanismus unter Beteiligung eines Alkyl-Kations. Dies demonstriert Möglichkeiten von Monoschicht-Studien in der Physikoorganischen Chemie.



**Bis 94% Anteil an isotaktischen Pentaden** wird bei der Polymerisation von Propen mit den *ansa*-Zirconocen-Katalysatoren **1** erreicht. Es zeigt sich, daß sperrige  $\beta$ -Substituenten für die Stereo- und  $\alpha$ -Substituenten für die Regioselektivität entscheidend sind.  $\alpha$ -Substituenten begünstigen darüber hinaus den Aufbau langer Ketten ( $M_w$  bis 9190).  $\text{R}^1 = t\text{Bu}, i\text{Pr}; \text{R}^2 = \text{H}, \text{Me}; \mu\text{-X} = \text{Me}_2\text{C-CMe}_2, \text{Me}_2\text{Si}$ .



J. Ahmad\*, K. B. Astin\*

Angew. Chem. 102 (1990) 336...337

Herstellung eines enantiomerenangereichten Allyllithium-Derivates durch Deprotonierung unter kinetischer Racematspaltung

W. Röll, H.-H. Brintzinger\*, B. Rieger,  
R. Zolk

Angew. Chem. 102 (1990) 339...341

Stereo- und Regioselektivität von chiralen, alkylsubstituierten *ansa*-Zirconocen-Katalysatoren bei der Methylalumoxan-aktivierten Propen-Polymerisation

\* Korrespondenzautor

## Neue Bücher

*Der neue Römpf  
Römpf Chemielexikon*  
J. Falbe, M. Regitz

J. Rudolph  
Angew. Chem. 102 (1990) 341

*Colloid Chemistry of Polymers*  
Y. S. Lipatov

H. Hoffmann  
Angew. Chem. 102 (1990) 342

*Spectrometric Titrations. Analysis of Chemical Equilibria*  
J. Polster, H. Lachmann

G. Talsky  
Angew. Chem. 102 (1990) 343

*Bioorganic Chemistry. A Chemical Approach to Enzyme Action*  
H. Dugas

F. P. Schmidtchen  
Angew. Chem. 102 (1990) 343

<b>Das AIDS-Virus</b> K. Mölling	A. Maelicke <i>Angew. Chem.</i> 102 (1990)	<b>344</b>
<b>Comprehensive Polymer Science: The Synthesis, Characterization, Reactions and Applications of Polymers</b> G. Allen, J. C. Bevington	L. Böhm, H. Cherdron, M. Fleißner, W. Kreuder, A. Schneller <i>Angew. Chem.</i> 102 (1990)	<b>345</b>
<b>The Chemistry of Linear Oligopyrroles and Bile Pigments</b> H. Falk	A. Gossauer <i>Angew. Chem.</i> 102 (1990)	<b>345</b>

---

**Neue Geräte und Chemikalien A-84**

**Bezugsquellen A-97**

---

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

---

**In den nächsten Heften werden unter anderem folgende Aufsätze erscheinen:**

Reaktionsselektivität von Enzymen durch negative Katalyse oder wie gehen Enzyme mit hochreaktiven Intermediaten um?  
J. Rétey

Chemilumineszenz-Techniken zur Charakterisierung von Materialien  
G. D. Mendenhall

Moderne NMR-Pulseexperimente: Eine graphische Beschreibung der Entwicklung von Spinsystemen  
U. Eggenberger, G. Bodenhausen

Carbonyloxide: Zwitterionen oder Diradikale?  
W. Sander

Die Quarzmikrowage: Ein neues Instrument zur in-situ-Untersuchung der Phasengrenze fest/flüssig  
R. Schumacher

Zweidimensionale Modellnetzwerke  
H. Rehage

Die Chemie von Vitamin A und des Sehprozesses  
R. Rando

Vor fünf Jahrzehnten: Von den „Transuranen“ zur Kernspaltung  
G. Herrmann

Bor-Phosphor-Verbindungen und Mehrfachbindungen  
P. P. Power

Stereokontrollierter Aufbau komplexer cyclischer Ketone durch Oxy-Cope-Umlagerung  
L. Paquette