

ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

102 (1990) 4

Das Titelbild zeigt schematisch den beschichteten Schwingquarz einer Quarzmikrowaage in Kontakt mit einer Flüssigkeit. Die hochempfindliche „Wägetechnik“ beruht darauf, daß die Änderung der Resonanzfrequenz eines Schwingquarzes quantitativ mit einer Massenänderung korreliert werden kann. Mit dieser Technik können Grenzflächenprozesse am Phasenübergang fest/flüssig mit mikroskopischer Auflösung in situ verfolgt werden. Die Meßkurve rechts im Bild gibt beispielsweise den Frequenzverlauf während der elektrochemischen Oxidation/Reduktion einer Goldelektrode wieder. Bei gleichzeitiger Registrierung der Stromänderung sind z. B. Rückschlüsse auf die Oberflächenrauigkeit der Elektrode möglich. Weitere Anwendungsbereiche der Quarzmikrowaage, die im letzten Jahrzehnt entwickelt wurde, beschreibt R. Schumacher auf S. 347 ff. – Titelbildgestaltung: Illustration & Design, Mannheim.

Techniken, Tips und Trends

Über neue Entwicklungen in der Massenspektrometrie berichten J. Grotemeyer und H. Schwarz. P. Schmieder beschreibt aktuelle Verfahrensmodifikationen in der NMR-Spektroskopie. Darüber hinaus enthält diese Rubrik wissenschaftliche Notizen aus der Analytik und Spektroskopie, Produktnotizen und eine Vorschau auf die Analytica 90.

Angew. Chem. 102 (1990)

A-120...A-137

Aufsätze

Erheblich mehr Faktoren als bei Schwingquarzmessungen an der Phasengrenze fest/gasförmig beeinflussen Messungen an der Phasengrenze fest/flüssig. So spielt z. B. für die Resonanzfrequenz eines Schwingquarzes im Kontakt mit einer Flüssigkeit die Oberflächenrauigkeit eine Rolle: Flüssigkeitseinschlüsse in Oberflächenhohlräumen werden bei der Scheroszillation mitgezogen. Die resultierende Frequenzänderung korreliert mit der Masse der eingeschlossenen Flüssigkeit.

R. Schumacher *

Angew. Chem. 102 (1990) 347...361

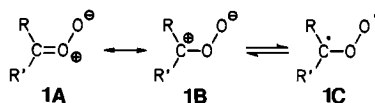
Die Quarzmikrowaage: Eine neue Meßtechnik zur in-situ-Untersuchung des Phasengrenzbereiches fest/flüssig

Um polare Diradikale 1C und nicht um Zwitterionen dürfte es sich bei den meisten Carbonyloxiden I handeln, die bereits 1949 von Criegee als Zwischenprodukte der Ozonolyse postuliert, damals aber als Zwitterionen 1A/1B formuliert wurden. Vor allem durch UV- und IR-spektroskopische Studien an matrixisolierten Carbonyloxiden sowie durch Kurzzeit-Laserspektroskopie konnte Klarheit über die Natur dieser wichtigen reaktiven Zwischenstufen gewonnen werden.

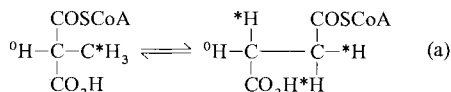
W. Sander *

Angew. Chem. 102 (1990) 362...372

Carbonyloxide: Zwitterionen oder Diradikale?



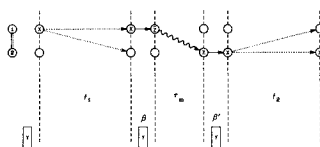
Daß ein Substrat im Übergangszustand besser gebunden wird als im Grundzustand, ist wichtigster Bestandteil der Erklärung der meisten Enzymreaktionen. Zunehmend mehr enzymatische Umwandlungen werden aber bekannt, die über hochreaktive Intermediate, besonders Radikale, verlaufen und bei denen das Enzym verhindert, daß die Intermediate auf dem schnellstmöglichen Weg abreagieren. Die Selektivität solcher Reaktionen wird also eher durch das Verhindern unerwünschter Umwandlungen als durch die Förderung der eigentlichen Zielreaktion verursacht. Ein Beispiel für eine derartige „negative Katalyse“ bietet die Methylmalonyl-CoA-Mutase-Reaktion [Gl. (a)].



Polymeranalytik ist eine der Anwendungen der Chemilumineszenz fester und flüssiger Proben, die hier vorgestellt werden. So fand man mit dieser Methode beispielsweise, daß bei der Extrusion von Polypropylenfasern unterschiedlicher Dicke praktisch nur auf der (konstant großen) Oberfläche chemilumineszente Spezies entstehen.

Anschaulicher wird der Produktoperatorformalismus zur Beschreibung moderner NMR-Experimente durch die hier vorgestellte graphische Darstellung. Als Beispiel seien der Operator-Entwicklungs-Graph eines Zweispinsystems mit skalarer und dipolarer Kopplung für einen Kreuzpeak unter der Einwirkung der NOESY-Pulssequenz und die daraus mit *einfachen* Vorschriften ableitbaren Modulationsterme von (a) gezeigt.

$$\sigma(t_1, t_2) = I_{2x} \cos \Omega_1 t_1 \cos \pi J_{12} t_1 \sin \beta (-\sigma_{12} \tau_m) \times \sin \beta' \cos \Omega_2 t_2 \cos \pi J_{12} t_2 \quad (\text{a})$$



J. Rétey*

Angew. Chem. 102 (1990) **373**... 379

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

G. D. Mendenhall*

Angew. Chem. 102 (1990) **380**... 391

Charakterisierung von Materialien durch Chemilumineszenz-Messungen [Neue analytische Methoden (41)]

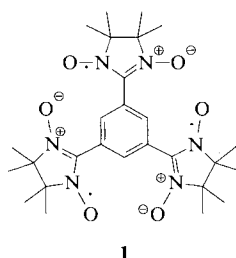
U. Eggenberger, G. Bodenhausen*

Angew. Chem. 102 (1990) **392**... 402

Moderne NMR-Pulssequenzen: eine graphische Beschreibung der Entwicklung von Spinsystemen

Zuschriften

Ist 1 ein organischer Ferromagnet? Seine magnetische Suszeptibilität jedenfalls ist bei hohen Temperaturen überraschend hoch (16 bis $57 \times 10^{-9} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ bei Raumtemperatur), und ihre Temperaturabhängigkeit weicht stark vom Curie-Weiß-Gesetz ab. Ferromagnetische Verunreinigungen konnten als Ursache der hohen Suszeptibilität ausgeschlossen werden.

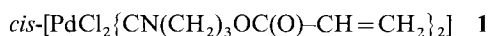


L. Dulog*, J. S. Kim

Angew. Chem. 102 (1990) **403**... 404

Eine stabile Triradikal-Verbindung und ihre ungewöhnlichen magnetischen Eigenschaften

Als Hydrierkatalysator geeignet ist das Polymer, das bei der Copolymerisation des Isocyanidkomplexes **1** mit Dimethylacrylamid in Gegenwart von *N,N'*-Methylenbisacrylamid durch γ -Bestrahlung erhalten wird. Die Pd^{II} -Zentren werden primär zu Pd^0 -Zentren vorhydriert; der Katalysator ist dann stabil, insbesondere was den Verlust von Metallzentren angeht.

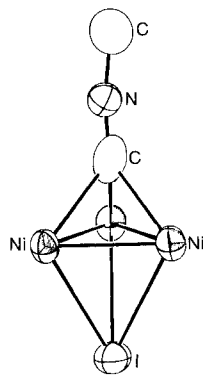


B. Corain*, M. Zecca, F. O. Sam, G. Palma, S. Lora

Angew. Chem. 102 (1990) **404**... 405

Strahlungsinduzierte Copolymerisation von $\text{cis-}[\text{PdCl}_2\{\text{CN}(\text{CH}_2)_3\text{OC}(\text{O})\text{CHCH}_2\}_2]$: Ein neuer Weg zu katalytisch aktiven, Pd enthaltenden vernetzten Polymeren

Obwohl M_3 -Cluster mit einem $\mu_3\text{-}\eta^1\text{-CO}$ -Liganden schon länger bekannt sind, wurde das erste $\mu_3\text{-}\eta^1\text{-CNR}$ -Analogon, die Titelverbindung, erst jetzt aus dem Ni_2 -Komplex $[Ni_2(\mu_2\text{-CNMe})(CNMe)_2(Ph_2PCH_2PPh_2)_2]$ und CH_2I_2 in Toluol bei 50°C erhalten. Charakteristisch für die Struktur – das Bild rechts zeigt das zentrale Gerüst – ist die beidseitige Überdachung des Ni_3 -Dreiecks durch I^\ominus und $CNMe$. Der neue Cluster dürfte nicht zuletzt wegen der Elektronenzahl Anlaß zu theoretischen Untersuchungen geben.

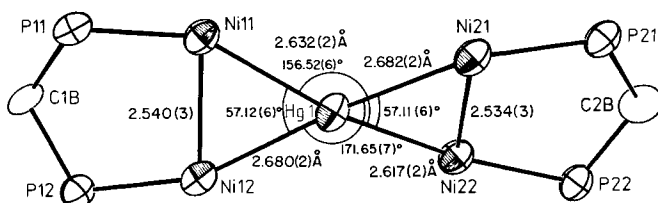


K. S. Ratliff, G. K. Broeker,
P. E. Fanwick, C. P. Kubiak *

Angew. Chem. 102 (1990) **405**... 407

$[Ni_3(\mu_3\text{-CNMe})(\mu_3\text{-I})(CNMe)_2\text{-}(Ph_2PCH_2PPh_2)_2]I$, ein *triangulo*-Nickelcluster mit einem neuartig symmetrisch gebundenen linearen $\mu_3\text{-}\eta^1$ -Isocyanid-Liganden

Als molekular „vernickeltes Quecksilber“ kann die präzedenzlose Titelverbindung betrachtet werden. Im spirocyclischen Ni_4Hg -Kern sind die beiden Ni_2Hg -Ebenen $34.6(1)^\circ$ gegeneinander gedreht. Der Ni_4Hg -Cluster entsteht quantitativ bei der Umsetzung von $Ni(CNMe)_4$, $Ph_2PCH_2PPh_2$ und $HgCl_2$ in Tetrahydrofuran.



J. Gong, J. Huang, P. E. Fanwick,
C. P. Kubiak *

Angew. Chem. 102 (1990) **407**... 408

$[Ni_2(\mu\text{-CNMe})(CNMe)_4\text{-}(Ph_2PCH_2PPh_2)_2]_2Hg[NiCl_4]$, ein spirocyclischer Ni_4Hg -Cluster mit einem Hg^{II} -Zentrum

Durch Gel-Permeations-Chromatographie gelang nun die Isolierung von reinem TPPTS **1** und daraus hergestellten Komplexen $[L_xM_y(TPPTS)_z \cdot (H_2O)_{3z}]$, die für die Homogenkatalyse von großer Bedeutung sind, da sie aufgrund ihrer Wasserlöslichkeit leicht von den hydrophoben organischen Produkten abgetrennt werden können. Die Ladungsanhäufung in der Molekülperipherie dürfte Ursache dafür sein, daß TPPTS-Komplexe, z. B. **2**, häufig eine niedrigere Koordinationszahl aufweisen als ihre Triphenylphosphan-Analoga.

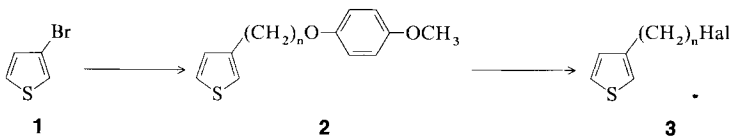


W. A. Herrmann *, J. A. Kulpe, J. Kellner,
H. Riepl, H. Bahrmann, W. Konkol

Angew. Chem. 102 (1990) **408**... 414

Wasserlösliche Metall-Komplexe des sulfonierten Triphenylphosphans TPPTS: Reindarstellung und Verwendung für Katalysen

3-[ω-(p-Methoxyphenoxy)alkyl]thiophene 2 wurden durch Grignardierung der entsprechenden Alkylhalogenide und Nickel-katalysierte Grignard-Kupplung mit 3-Bromthiophen **1** zugänglich. Durch Etherspaltung mit Halogenwasserstoffsäure/Acetanhydrid sind die 3-(ω-Halogenalkyl)thiophene **3**, Hal = Br, I, mit variabler Kettenlänge $n \geq 4$, zentrale Zwischenstufen zur Synthese funktionalisierter Thiophene und Polythiophene, in guten Ausbeuten (51–76%) erhältlich.

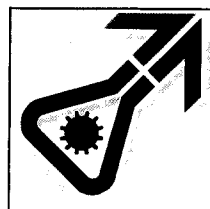


P. Bäuerle *, F. Würthner, S. Heid

Angew. Chem. 102 (1990) **414**... 415

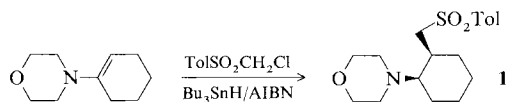
Einfache Synthese von 3-(ω-Halogenalkyl)thiophenen als Grundbausteinen für funktionalisierte Thiophene und Polythiophene

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 5101 011 104 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\$ 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

Cyclische Enamine lassen sich diastereoselektiv mit Chlormethyl-*p*-tolylsulfon alkylieren. Besonders hoch ist die *cis*-Selektivität der Radikalreaktion bei der Bildung von Cyclohexanderivaten wie **1** (>95%). Die Geschwindigkeit der Addition des *p*-Tolylsulfonylmethyl-Radikals an das Enamin wird von dessen Donoreigenschaften und von sterischen Faktoren bestimmt.

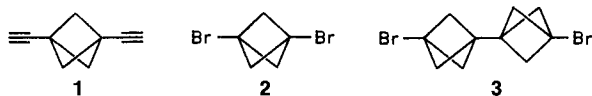


P. Renaud*, S. Schubert

Angew. Chem. 102 (1990) **416**...417

Radikalische reduktive Alkylierung von Enaminen mit Chlormethyl-*p*-tolylsulfon

Die Photoelektronenspektren der Bicyclo[1.1.1]pentane 1 und 2 zeigen eine große Aufspaltung (0.7 eV) zwischen den π -MOs der Ethinylreste bzw. den 4p-Orbitalen der Bromatome. Dies wird auf eine starke Wechselwirkung zwischen den π -Systemen und dem σ -System des Bicyclopentan-Gerüsts zurückgeführt. Eine ebenfalls große Wechselwirkung zwischen π - und σ -System wird bei **3** festgestellt. Diese Befunde sind im Zusammenhang mit der Verwendung der Bicyclo[1.1.1]pentyleinheit als Baustein für Oligomere und mit der Energieübertragung über größere molekulare Distanzen von Interesse.



R. Gleiter*, K.-H. Pfeifer, G. Szeimies*, U. Bunz

Angew. Chem. 102 (1990) **418**...420

Das Bicyclo[1.1.1]pentan-Gerüst, ein ausgezeichnetes Relais für π/σ -Konjugation

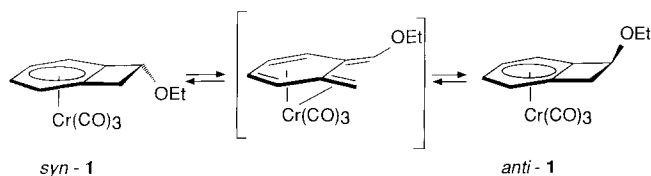
Die strukturelle Vielfalt von Polyselenid-Ionen konnte einmal mehr demonstriert werden. Das Decaselenadecalin-Anion Se_{10}^{2-} entstand in über 70% Ausbeute durch Erhitzen einer Polyselenidlösung in Dimethylformamid in Gegenwart von $[\text{Ph}_3\text{PNPPH}_3]\text{Cl}$ und einer Spur Iod und konnte als $[\text{Ph}_3\text{PNPPH}_3]\text{-Salz}$ in Form schwarzer Kristalle isoliert werden. Im [4.4.0] Bicyclus sind die beiden Brückenkopfselenatome verzerrt pseudo-trigonal-bipyramidal koordiniert und äquatorial/äquatorial miteinander verknüpft.

D. Fenske, G. Kräuter, K. Dehnicke*

Angew. Chem. 102 (1990) **420**...421

Se_{10}^{2-} , ein bicyclisches Polyselenid

Ohne Metall-Ligand-Bindungsspaltung läuft die reversible Isomerisierung von *syn*-**1** zu *anti*-**1** ab, wie durch Abfangen des *ortho*-Chinodimethan-Intermediats in einer [4+2]-Cycloaddition mit *trans*-1,2-Bis(trimethylsilyl)ethen als Dienophil sowie durch kinetische Untersuchungen belegt wurde. Die Ringöffnung ist bei **1** beträchtlich langsamer als bei nichtkomplexierten Analoga; dies ist auf Entropieeffekte zurückzuführen.

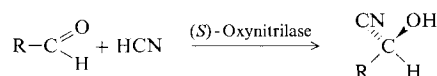


E. P. Kündig*, G. Bernardinelli, J. Leresche, P. Romanens

Angew. Chem. 102 (1990) **421**...423

Intramolekulare Umwandlung von *syn*- und *anti*-Tricarbonyl(1-ethoxy-1,2-dihydrocyclobutabenzol)chrom; Abfangreaktion des *ortho*-Chinodimethan-Intermediats

Eine Oxynitrilase aus *Sorghum bicolor* (Mohrenhirse) katalysiert hochstereoselektiv die Addition von Blausäure an homocyclische aromatische Aldehyde zu (*S*)-Cyanhydrinen. In wässrigen Medien konnten *ee*-Werte bis 99% erreicht werden. Die Reaktion ist unter Katalysatorrückhaltung kontinuierlich durchführbar.

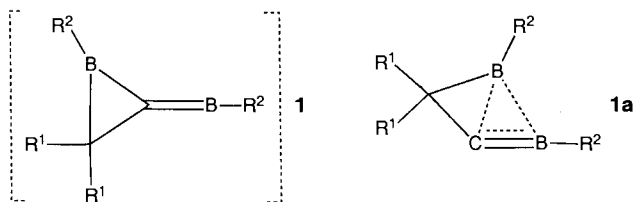


U. Niedermeyer, M.-R. Kula*

Angew. Chem. 102 (1990) **423**...425

Enzymkatalysierte Synthese von (*S*)-Cyanhydrinen

Verbrückung als drastische Konsequenz sehr starker σ - π -Wechselwirkung wurde bereits 1984 theoretisch vorhergesagt und wird nun experimentell bestätigt. Die Methylenborane **1** liegen in der verbrückten Struktur **1a** vor, wie der kleine B-C-B-Winkel zeigt (ber. für $R^1 = R^2 = H$ 78.1/78.8°, gef. für $R^1 = \text{GeMe}_3$, $R^2 = 2,3,5,6\text{-Me}_4\text{C}_6\text{H}$ 78.5(4)°). Wie bei nichtklassischen Carbokationen ist bei **1** die Abschirmung des formalen Elektronenmangelzentrums viel stärker als in den entsprechenden klassischen Verbindungen.

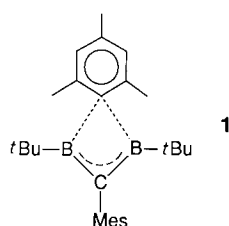


C. Wieczorek, J. Allwohn,
G. Schmidt-Lukasch, R. Hunold,
W. Massa, A. Berndt *

Angew. Chem. 102 (1990) **435**... 436

Struktur eines nichtklassisch verbrückten
Methylenborans im Kristall

Eine dritte Art der intramolekularen Auffüllung einer Elektronenlücke am Boratom – nach der π - π - und der σ - π -Wechselwirkung – ist in **1** verwirklicht: die Verbrückung durch eine Arylgruppe.

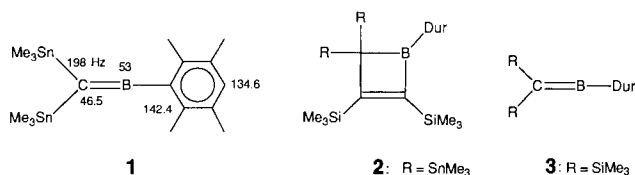


M. Pilz, J. Allwohn, W. Massa,
A. Berndt *

Angew. Chem. 102 (1990) **436**... 438

Ein mesitylverbrücktes Methylenboran

Die C-Sn-Hyperkonjugation NMR-spektroskopisch zu belegen gelang mit **1**, das durch glatte Cycloreversion aus **2** zugänglich war. Das Boratom ist um $\Delta\delta = 10$ stärker abgeschirmt als in **3**. Dur = 2,3,5,6-Me₄C₆H.

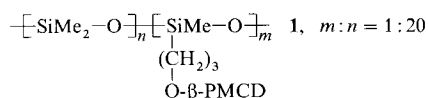


M. Pilz, H. Michel, A. Berndt *

Angew. Chem. 102 (1990) **438**... 439

Starke C-Sn-Hyperkonjugation in einem
Distannylmethylenboran

Underivatisierte Alkandiole und Alkancarbonsäuren, Hydroxy(di)carbonsäuremethylester und Cyanhydrine, aber auch Alkane und derivatisierte Aminosäuren, das sind die Verbindungsklassen, an denen die Eignung der neuen Permethylopolysiloxan-Permethylocyclodextrin(PMCD)-Phase **1** zur gaschromatographischen Enantiomerentrennung gezeigt wurde. Eine mit dieser Phase belegte Säule kann temperaturprogrammiert bis 280 °C betrieben werden, obwohl die Phase weder quervernetzt noch chemisch an die Glasoberfläche gebunden ist. Die beschriebenen Trennungen wurden bei Temperaturen zwischen 100 und 200 °C durchgeführt.

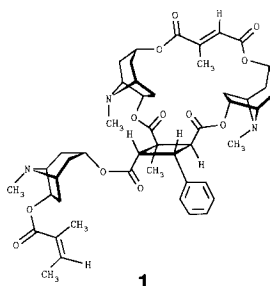


P. Fischer *, R. Aichholz, U. Böhlz,
M. Juza, S. Krimmer

Angew. Chem. 102 (1990) **439**... 441

Polysiloxan-gebundenes Permethylo- β -cyclodextrin – eine chirale stationäre Phase mit großer Anwendungsbreite in der gaschromatographischen Enantiomerentrennung

Eine Cyclobutantricarbonsäure ist die zentrale Teilstruktur von Grahamin **1**, einem Tropan-Alkaloid aus dem chilenischen Nachtschattengewächs *Schizanthus grahamii*. Zwei der Carbonsäure-Funktionen sind Teil eines makrocyclischen Tetraesters. Die Struktur von **1** wurde durch eine Kombination von ¹H- und ¹³C-NMR-Experimenten aufgeklärt.

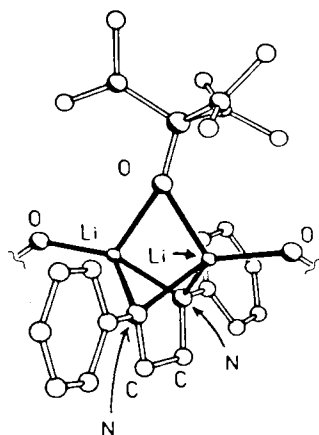


R. Hartmann, A. San-Martin, O. Muñoz,
E. Breitmaier *

Angew. Chem. 102 (1990) **441**... 443

Grahamin, ein ungewöhnliches Tropan-Alkaloid aus *Schizanthus grahamii*

Ein $\text{Li}_2\text{N}_2\text{O}$ -Bicyclo[1.1.1]pentan-Kern kennzeichnet die Struktur des in Gegenwart von Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPA) dilithiierten N,N' -Diphenylethylendiamins. In dem Ionen-Tripel verbrücken die Li^+ -Ionen die beiden N^- -Zentren asymmetrisch. Beide Li^+ -Ionen sind ferner von je einem terminalen HMPA-Liganden koordiniert (im Bild rechts ist davon nur das O-Atom gezeigt) und zusätzlich durch einen dritten HMPA-Liganden verbrückt. Die Strukturprinzipien des Komplexes wurden durch ab-initio-Rechnungen vorausgesagt und können mit einem einfachen elektrostatischen Modell erklärt werden.

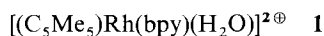


D. R. Armstrong, D. Barr, A. T. Brooker, W. Clegg, K. Gregory, S. M. Hodgson, R. Snaith*, D. S. Wright

Angew. Chem. 102 (1990) **443**... 445

$[\text{PhLiNCH}_2\text{CH}_2\text{NLiPh}] \cdot 3 \text{ HMPA}$, ein monomeres Dilithiummethyldiamid mit N_2Li_2 -Doppelüberbrückung: Synthese, Kristallstruktur und MO-Rechnungen

Durch Anbinden des Rh^{III} -Komplexes **1** an Polyethylenglycol (MG 20 000) ist es gelungen, einen molekulargewichtsvergrößerten Redoxkatalysator zur kontinuierlichen Produktion der Cofaktoren NADH und NADPH herzustellen. Der Umsatz von NAD^+ in einem neu konstruierten Durchflußmembranreaktor betrug 40–45% (Wechselzahl 16.9 h^{-1} , Raum-Zeit-Ausbeute $44.3 \text{ mmol L}^{-1} \text{ d}^{-1}$). Da die Reaktivität gegenüber Polyethylenglycol-gebundenem NAD^+ erhalten bleibt, ist der Einsatz des Katalysators auch in einem kontinuierlich arbeitenden Enzymmembranreaktor möglich.



E. Steckhan*, S. Herrmann, R. Ruppert, J. Thömmes, C. Wandrey

Angew. Chem. 102 (1990) **445**... 447

Kontinuierliche Erzeugung von NADH aus NAD^+ und Formiat mit einem molekulargewichtsvergrößerten Homogenkatalysator in einem Membranreaktor

Einen Ring aus sechs Ru-, sechs O- und zwölf C-Atomen enthält die Verbindung **1**. In ihr sind zweikernige Metalleinheiten über Tartratlignanden verknüpft. **1** entsteht verblüffend einfach aus $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ und (*R,R*)-, (*S,S*)- oder (*R,S*)-Weinsäure, die ihre Konfiguration bei der Komplexbildung jeweils behalten. Die Ausbeuten liegen bei 80%. Die Verbindungen **1** sind als metallorganische Makrocyclen mit chiralen Struktureinheiten anzusprechen.

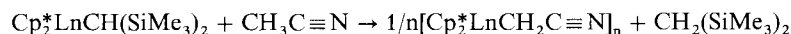


G. Süss-Fink*, J.-L. Wolfender, F. Neumann, H. Stoeckli-Evans

Angew. Chem. 102 (1990) **447**... 449

Metallorganische Makrocyclen: Synthese und Molekülstruktur von trimeren Tartrato-Diruthenium-Komplexen

CH_2CN -Brückenliganden sind neu. Wenn man Acetonitril mit den Alkylanthan- oder -cer-Verbindungen **1** reagieren läßt, unterbleibt die erwartete Einschlebung der Nitrilfunktion in die $\text{Ln-C-}\sigma$ -Bindung. Stattdessen findet eine CH-Aktivierung der Methylgruppe statt. Das Ergebnis sind die neuen Komplexe **2**. Beim dimeren Lanthan-Komplex **2**, $n = 2$, wurde ein achtegliedriger, sesselförmiger Ring nachgewiesen ($\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$).



1

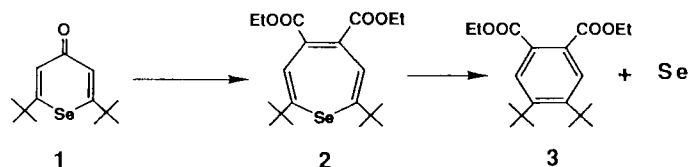
2

H. J. Heeres, A. Meetsma, J. H. Teuben*

Angew. Chem. 102 (1990) **449**... 450

CH-Aktivierung von Acetonitril durch Alkylverbindungen der frühen Lanthanoide: Dimere Cyanmethyl-Lanthanoid-Komplexe mit CH_2CN -Brücken

Selenabspaltung schon bei Raumtemperatur charakterisiert die Titelverbindung **2**, die in acht Stufen aus dem „Selenapyranon“ **1** synthetisiert werden kann. Die positive Aktivierungsentropie der Selenextrusion $2 \rightarrow 3$ ($\Delta S^\ddagger = 9.3 \text{ J K}^{-1}$) spricht für die primäre Spaltung einer C-Se-Bindung und für die Vermeidung einer Norcaradien-analogen Zwischenstufe.



1

2

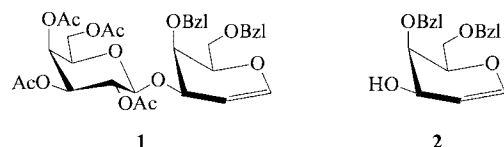
3

H. Hori, S. Yamazaki, K. Yamamoto*, I. Murata*

Angew. Chem. 102 (1990) **450**... 451

Ein monocyclisches Selenepin: Synthese und Charakterisierung von 2,7-Di-*tert*-butyl-4,5-selenepindicarbonsäurediethylester

Eine nur vierstufige Synthese von **1** mit einer Gesamtausbeute von 21%, damit dürfte die Voraussetzung für dessen Verwendung in der *N*-Iodsuccinimid-aktivierten Glycopeptidsynthese geschaffen sein. Schlüsselverbindung der Synthese ist das selektiv geschützte Galactalderivat **2**. Neben dem universell anwendbaren FmocSer-OBzl-Baustein wurde eine cyclische Glycophorin-A-Partialstruktur mit **1** umgesetzt.

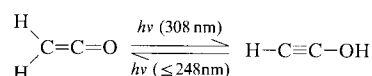


H. Kessler*, A. Kling, M. Kottenhahn

Angew. Chem. 102 (1990) **452**... 454

Einfache Synthese eines $\beta(1-3)$ -verknüpften gal-galactal-Disaccharids und dessen Verwendung in der *N*-Iodsuccinimid-aktivierten *O*-Glycopeptidsynthese

Keten zerfällt bei der Bestrahlung in Gasphase zu CO und CH₂. Bestrahlung bei 308 nm in einer Argonmatrix führt dagegen einheitlich zum energiereichen Tautomer Ethinol, das in dieser Weise erstmals in reinem Argon isoliert werden konnte. Die Reaktion ist umkehrbar durch Photolyse im kurzwelligen UV-Bereich.

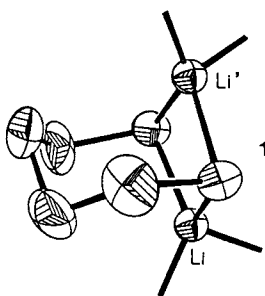


R. Hochstrasser, J. Wirz*

Angew. Chem. 102 (1990) **454**... 455

Reversible Photoisomerisierung von Keten zu Ethinol

Ein Li₂S₆-Bicyclus vom [4.1.1]-Typ ist das wichtigste Strukturmerkmal der Titelverbindung **1**. Dieser „Kern“ ist in der Abbildung rechts dargestellt; die beiden Tetramethylethylendiamin-Liganden sind nur angedeutet. Derartige Strukturen kennt man weder bei anderen Alkalimetall- und Erdalkalimetall- noch bei Übergangsmetallpolysulfiden.



K. Tatsumi*, Y. Inoue, A. Nakamura*, R. E. Cramer*, W. VanDoorne, J. W. Gilje

Angew. Chem. 102 (1990) **455**... 457

Synthese und Strukturbestimmung von bicyclischem [Li(tmEDA)₂][S₆]

* Korrespondenzautor

Neue Bücher

Schrödinger – Life and Thought

W. Moore

R. Janoschek
Angew. Chem. 102 (1990) **458**

Organische Chemie. Von den Grundlagen zur Forschung. Band I

H. R. Christen, F. Vögtle

M. Regitz, E. Vilsmaier
Angew. Chem. 102 (1990) **458**

Raman/IR Atlas of Organic Compounds

B. Schrader

W. Sander
Angew. Chem. 102 (1990) **459**

Anorganische Festkörperreaktionen

S. Engels

G. Meyer
Angew. Chem. 102 (1990) **460**

Photoinduced Electron Transfer, Parts A–D

M. A. Fox, M. Chanon

P. Bäuerle, W. Kaim
Angew. Chem. 102 (1990) **460**

Organische Chemie. Ein kurzes Lehrbuch

H. Hart

H. Waldmann
Angew. Chem. 102 (1990) **462**

The Chemistry of Soils

G. Sposito

F. H. Frimmel
Angew. Chem. 102 (1990) **463**

Introduction to Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy

G. L. Moore

J. A. C. Broekaert
Angew. Chem. 102 (1990) **463**

Dictionary of Organophosphorus Compounds

R. S. Edmundson

R. Schmutzler
Angew. Chem. 102 (1990) **464**

The Chemistry of Antitumor Antibiotics, Vol. 2
W. A. Remers

H. G. Berscheid
Angew. Chem. 102 (1990) **465**

The Conformational Analysis of Cyclohexenes, Cyclohexadienes, and Related Hydroaromatic Compounds
P. W. Rabideau

O. Ermer
Angew. Chem. 102 (1990) **466**

Inorganic Crystal Structures
B. G. Hyde, S. Andersson

R. Nesper
Angew. Chem. 102 (1990) **467**

Autorenregister und Konkordanz A-119

Bezugsquellen A-143

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

Heft 4/1990 von *Advanced Materials* enthält die folgenden Beiträge:

Materials Science and Engineering for the 1990's
M. C. Flemings

Advanced Materials for Reversible Optical Storage
E. M. Engler

Energetic Materials
S. Iyer, N. Slagg

Charting Cation Migration in a Nickel Exchanged Zeolitic Catalyst: An in situ Rietveld X-Ray Study
J. W. Couves, R. H. Jones, J. M. Thomas, B. J. Smith

Ultrasmall Semiconductor Particles Sandwiched Between Surfactant Headgroups in Langmuir-Blodgett Films
S. Xu, X. K. Zhao, J. H. Fendler

Synthesis and Properties of Viologen Functionalized Poly(3-alkylthienylenes)
P. Bäuerle, K.-U. Gaudl

Percutaneous Amputation Stump Extensions
G. Heimke

Chemically Modified Metal Surfaces—A New Class of Composite Materials
M. Stratmann

Diamond Deposition
P. K. Bachmann

In den nächsten Heften werden unter anderem folgende Aufsätze erscheinen:

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

Die Chemie des interstellaren Raums

E. Herbst

Komplexchemie und Metallorganische Chemie von dreizähligen Sauerstoffliganden

W. Kläui

Enantioselektive Addition von Organometallreagentien an Carbonylverbindungen

R. Noyori et al.

Metallomakrocyclen – Schnittstellen zwischen molekularen und polymeren „Metallen“

T. J. Marks

Nichtmolekulare Metallchalcogenide und -halogenide und ihre molekularen Cluster-Analoga

R. H. Holm et al.

Computer-Simulation der Moleküldynamik – Methoden und ihre Anwendung in der Chemie

W. F. van Gunsteren, H. J. C. Berendsen

ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

Kuratorium: H. G. von Schnering, H. Brunner, K. Cammann,
H. Dörfel, H. Harnisch, D. Oesterhelt, H. Offermanns,
H. Paulsen, C. Rüchardt, H. Rudolph, D. Seebach,
G. Wegner, Al. Weiss, E.-L. Winnacker

Chefredakteur: Peter Göllitz

Redakteur/innen: Gerhard Karger, Ulrike Schröder,
Elisabeth Weber

Redaktionsassistentin: Eva Schweikart

Redaktion: Postfach 1011 61, D-6940 Weinheim
Tel. (06201) 602-315, Telefax (06201) 602328,
Telex 465516 vchwh d

Anzeigenabteilung: Postfach 1011 61, D-6940 Weinheim
Tel. (06201) 606131, Telefax (06201) 606156,
Telex 467155 vchwh d

Verlag: VCH, Postfach 1011 61, D-6940 Weinheim
Tel. (06201) 602-0, Telefax (06201) 602328,
Telex 465516 vchwh d

Erscheinungsweise: Monatlich.

Hinweise für Autoren und eine Manuskript-Checkliste finden Sie
im Januarheft nach dem Inhaltsverzeichnis.

Bezugspreise (zuzüglich Versandkosten):

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

Bestellungen richten Sie bitte an Ihre Buchhandlung oder unmittelbar an den Verlag. GDCh-Mitglieder können die Zeitschrift nur direkt vom Verlag beziehen.

Lieferung: Im Gebiet der Bundesrepublik Deutschland durch Postzeitungsvertrieb oder durch den Sortimentsbuchhandel, ins 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