

# 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 Oberflächenrauhigkeit 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. Grottemeyer* 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 Oberflächenrauhigkeit 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

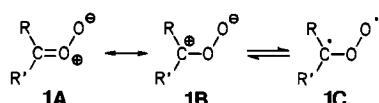
Die Quarzmikrowaage: Eine neue Meßtechnik zur *in-situ*-Untersuchung des Phasengrenzbereiches fest/flüssig

Um polare Diradikale **1C** und nicht um Zwitterionen dürfte es sich bei den meisten Carbonyloxiden **1** 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.

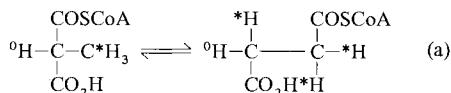
*W. Sander\**

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

Carbonyloxide: Zwitterionen oder Diradikale?



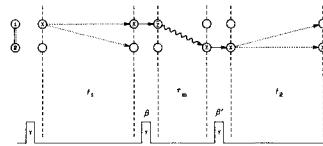
**Daß ein Substrat im Übergangszustand besser gebunden wird als im Grundzustand**, ist wichtigster Bestandteil der Erklärung der meisten Enzymreaktionen. Zunehmend mehr enzymatische Umwandlungen werden aber bekannt, die über hochreaktive Intermediate, besonders Radikale, verlaufen und bei denen das Enzym 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\*

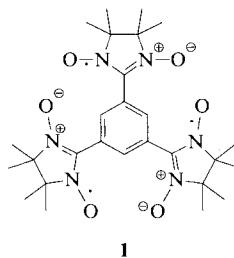
Angew. Chem. 102 (1990) 380...391

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

U. Eggenberger, G. Bodenhausen\*

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

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



L. Dolog\*, J. S. Kim

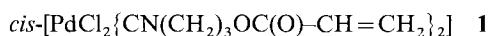
Angew. Chem. 102 (1990) 403...404

Eine stabile Triradikal-Verbindung und ihre ungewöhnlichen magnetischen Eigenschaften

## 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 könnten als Ursache der hohen Suszeptibilität ausgeschlossen werden.

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

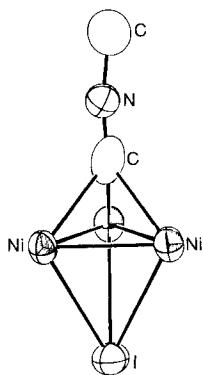


B. Corain\*, M. Zecca, F. O. Sam, G. Palma, S. Lora

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

Strahlungsinduzierte Copolymerisation von *cis*-[ $\text{PdCl}_2\{\text{CN}(\text{CH}_2)_3\text{OC(O)-CH-CH}_2\}_2$ ]: Ein neuer Weg zu katalytisch aktiven,  $\text{Pd}$  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  $50^\circ C$  erhalten. Charakteristisch für die Struktur – das Bild rechts zeigt das zentrale Gerüst – ist die beidseitige Überdachung des  $Ni_3$ -Dreiecks durch  $I^-$  und CNMe. Der neue Cluster dürfte nicht zuletzt wegen der Elektronenzahl Anlaß zu theoretischen Untersuchungen geben.

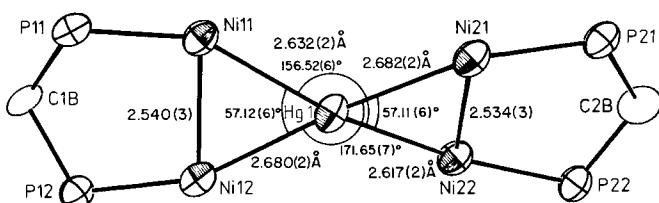


K. S. Ratliff, G. K. Broeker,  
P. E. Fanwick, C. P. Kubiak \*

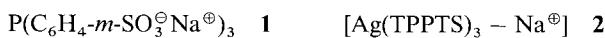
Angew. Chem. 102 (1990) 405...407

$[Ni_3(\mu_3\text{-CNMe})(\mu_3\text{-I})(CNMe)_2\text{-}(Ph_2PCH_2PPh_2)_2I]$ , ein *triangulo*-Nickelcluster mit einem neuartig symmetrisch gebundenen linearen  $\mu_3\text{-}\eta^1\text{-Isocyanid-Liganden}$

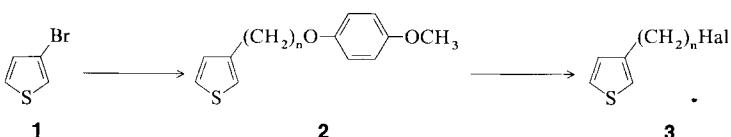
**Als molekular „vernickeltes Quecksilber“ kann die präzedenzlose Titelverbindung betrachtet werden.** Im spirocyclischen  $Ni_4Hg$ -Kern sind die beiden  $Ni_2Hg$ -Ebenen  $34.6(1)^\circ$  gegeneinander gedreht. Der  $Ni_4Hg$ -Cluster entsteht quantitativ bei der Umsetzung von  $Ni(CNMe)_4$ ,  $Ph_2PCH_2PPh_2$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



**Durch Gel-Permeations-Chromatographie gelang nun die Isolierung** von reinem TPPTS 1 und daraus hergestellten Komplexen  $[L_xM_y(TPPTS)_z \cdot (H_2O)_3]$ , 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.



**3-[ $\omega$ -(*p*-Methoxyphenoxy)alkyl]thiophene** 2 wurden durch Grignardierung der entsprechenden Alkyhalogenide und Nickel-katalysierte Grignard-Kupplung mit 3-Bromthiophen 1 zugänglich. Durch Etherspaltung mit Halogenwasserstoffsäure/Acetanhydrid sind die 3-( $\omega$ -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.



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

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

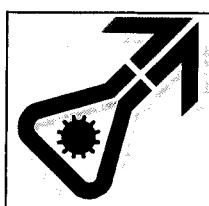
P. Bäuerle \*, F. Würthner, S. Heid

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

Einfache Synthese von 3-( $\omega$ -Halogenalkyl)thiophenen als Grundbausteine für funktionalisierte Thiophene und Polythiophene

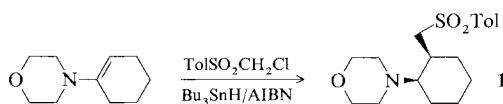
**For the USA and Canada:** ANGEWANDTE CHEMIE (ISSN 0044-8249) is published monthly by VCH Publishers, Inc., 303 N.W. 12th Avenue, Deerfield Beach FL 33442-1788; Telex 5101011104 VCHPUB; Telefax (305) 428-8201; Telephone (305) 428-5566 or (800) 422-8824. Second-class postage paid at Deerfield Beach FL 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.

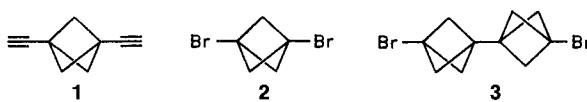


ACHEMA 91  
FRANKFURT AM MAIN  
9. - 15. 6. 1991

**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.

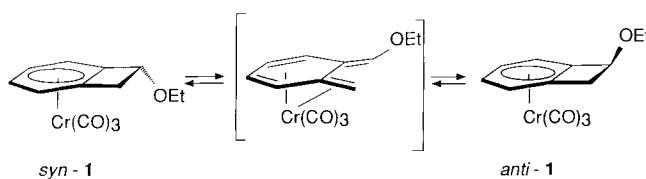


**Die Photoelektronenspektren der Bicyclo[1.1.1]pentane **1** und **2**** zeigen eine große Aufspaltung (0.7 eV) zwischen den  $\pi$ -MOs der Ethinylreste bzw. den 4p-Orbitalen der Bromatome. Dies wird auf eine starke Wechselwirkung zwischen den  $\pi$ -Systemen und dem  $\sigma$ -System des Bicyclopentan-Gerüsts zurückgeführt. Eine ebenfalls große Wechselwirkung zwischen  $\pi$ - und  $\sigma$ -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.

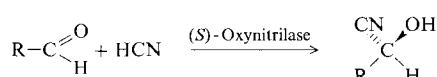


**Die strukturelle Vielfalt von Polyselenid-Ionen** konnte einmal mehr demonstriert werden. Das Decaselenadecalain-Anion  $\text{Se}_{10}^{2\ominus}$  entstand in über 70 % Ausbeute durch Erhitzen einer Polyselenidlösung in Dimethylformamid in Gegenwart von  $[\text{Ph}_3\text{PNPPh}_3]\text{Cl}$  und einer Spur Iod und konnte als  $[\text{Ph}_3\text{PNPPh}_3]$ -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.

**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.



**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.



P. Renaud \*, S. Schubert

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

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

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  $\pi/\sigma$ -Konjugation

D. Fenske, G. Kräuter, K. Dehnicke \*

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

$\text{Se}_{10}^{2\ominus}$ , ein bicyclisches Polyselenid

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

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

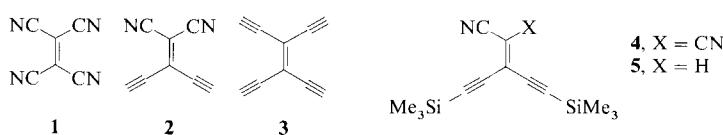
Intramolekulare Umwandlung von *syn*- und *anti*-Tricarbonyl(1-ethoxy-1,2-dihydrocyclobutabenzol)chrom; Abfangreaktion des *ortho*-Chinodimethan-Intermediats

U. Niedermeyer, M.-R. Kula \*

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

Enzymkatalysierte Synthese von (*S*)-Cyanhydrinen

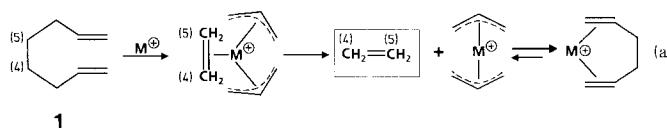
**Cyan(ethinyl)ethene**, „Zwischenglieder“ auf dem Wege vom lange bekannten Tetracyanethylen **1** zum noch unbekannten Tetraethinylethen **3**, konnten unsubstituiert (**2**) noch nicht erhalten werden. **4** und **5**, zwei neue planare  $\pi$ -Systeme dieses Typs, ließen sich jetzt jedoch synthetisieren.



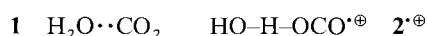
**Hellgrüne Einkristalle von VF<sub>4</sub>** konnten erstmals erhalten werden, und zwar durch Umsetzung von reinem Vanadiumpulver mit elementarem Fluor im Mozel-Autoklaven. VF<sub>4</sub> hat eine monokline Elementarzelle (Raumgruppe P2<sub>1</sub>/c). Die Struktur ist mit der SnF<sub>4</sub>-Struktur verwandt. Es liegen ebenfalls Schichten eckenverknüpfter Oktaeder gemäß  $\text{VF}_{4/2}\text{F}_{2/1}$  mit *trans*-ständigen, terminalen F<sup>⊖</sup> vor; die Schichten sind allerdings nicht eben wie in SnF<sub>4</sub>, sondern gewellt.

**Mikrobiologisches Screening führte zur Selektion des Mikroorganismus *Comamonas testosteroni*.** Dieses Bakterium produziert beim Wachstum in Gegenwart von N-Acetyl-L-prolin das Enzym N-Acyl-L-prolin-Acylase. Das bis 70 °C thermostabile Enzym (Molekulargewicht 380 ± 40 kDa, acht identische Untereinheiten) hydrolysiert bei pH-Werten zwischen 5 und 10 stereospezifisch N-Acetyl-L-prolin und ermöglicht so die enzymatische Racematspaltung von D,L-Prolin.

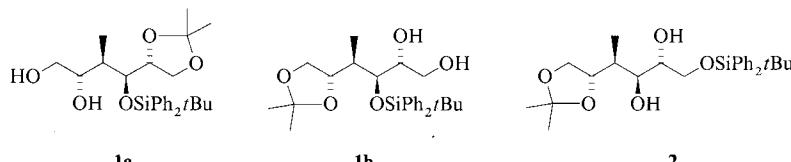
**Zu mindestens 90 % wird Ethylen aus den beiden inneren Methylengruppen (C(4), C(5)) von 1,7-Octadien **1** gebildet**, wenn das Dien als 1-Fe<sup>⊕</sup>-Komplex massenspektrometrisch untersucht wird. Dies folgt aus Versuchen mit teildeuteriertem (und <sup>13</sup>C-markiertem) **1**. Eine mögliche mechanistische Erklärung zeigt Gleichung (a).



**Die Reaktionen von CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O oder deren Radikalkationen lassen sich massenspektrometrisch bestens untersuchen.** Während CO<sub>2</sub> mit H<sub>2</sub>O zum schwach gebundenen van-der-Waals-Cluster **1** reagiert, entsteht aus H<sub>2</sub>O<sup>•+</sup> und CO<sub>2</sub> ausschließlich das Protonen-überbrückte Isomer **2<sup>•+</sup>**. Versuche, aus **2<sup>•+</sup>** im Massenspektrometer unter Neutralisations-Reionisations-Bedingungen den bis jetzt unbekannten neutralen Cluster **2** zu erzeugen, scheiterten. Dies ist vermutlich auf die beträchtlichen Unterschiede der (berechneten) Bindungslängen und Bindungswinkel von **2<sup>•+</sup>** und **2** zurückzuführen. – (HO)<sub>2</sub>CO<sup>•+</sup> entsteht unter diesen Bedingungen nicht.



**Unabhängig von der Kettenlänge und Konfiguration zeigen Polyole eine basenkatalysierte intramolekulare Wanderung der *tert*-Butyldiphenylsilyl-Schutzgruppe aus der sekundären in die primäre Position.** Diese Wanderungen verlaufen als sequentielle 1,2-Verschiebungen und werden deshalb durch eine Methylverzweigung unterbunden, z. B. **1a** → **2** ← **1b**.



H. Hopf\*, M. Kreutzer

Angew. Chem. 102 (1990) 425...426

Neue planare  $\pi$ -Systeme

S. Becker, B. G. Müller\*

Angew. Chem. 102 (1990) 426...427

Vanadiumtetrafluorid

U. Groeger\*, K. Drauz, H. Klenk

Angew. Chem. 102 (1990) 428...429

Isolierung einer L-stereospezifischen N-Acyl-L-prolin-Acylase und ihre Verwendung als Katalysator in der Organischen Synthese

N. Steinrück, O. Dange, D. Stöckigt, H. Schwarz\*

Angew. Chem. 102 (1990) 429...431

Übergangsmetall-vermittelte Erzeugung von C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> aus 1,7-Octadien: regiospezifische Aktivierung innerer C-C-Bindungen anstelle Metathese-analoger Kupplung terminaler CH<sub>2</sub>-Gruppen

J. K. Terlouw, D. Sülzle, H. Schwarz\*

Angew. Chem. 102 (1990) 431...433

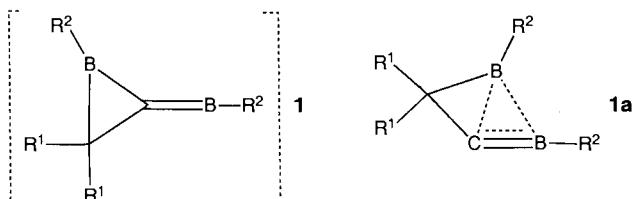
Unterscheidung isomerer Ionen durch Neutralisations-Reionisations-Massenspektrometrie: Kohlensäure-Radikalkationen (HO)<sub>2</sub>CO<sup>•+</sup> versus (H<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub>)<sup>•+</sup>-Cluster

J. Mulzer\*, B. Schöllhorn

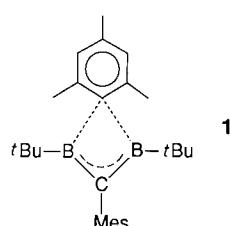
Angew. Chem. 102 (1990) 433...435

Multiple 1,2-O-O-Verschiebung von *tert*-Butyldiphenylsilylgruppen in Polyolen

**Verbrückung als drastische Konsequenz sehr starker  $\sigma$ - $\pi$ -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  $R^1 = GeMe_3$ ,  $R^2 = 2,3,5,6-Me_4C_6H$  78.5(4)°). Wie bei nichtklassischen Carbokationen ist bei **1** die Abschirmung des formalen Elektronenmangelzentrums viel stärker als in den entsprechenden klassischen Verbindungen.



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

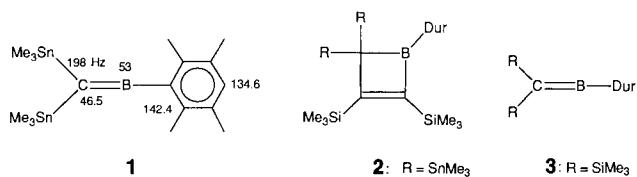


C. Wieczorek, J. Allwohn,  
G. Schmidt-Lukasch, R. Hunold,  
W. Massa, A. Berndt \*

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

## Struktur eines nichtklassisch verbrückten Methylenborans im Kristall

**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-Me<sub>4</sub>C<sub>6</sub>H.

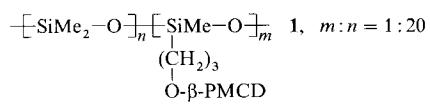


M. Pilz, J. Allwohn, W. Massa,  
A. Berndt\*

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

## Ein mesitylverbrücktes Methylenboran

**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 Permethylenpolysiloxan-Permethylencyclodextrin(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.

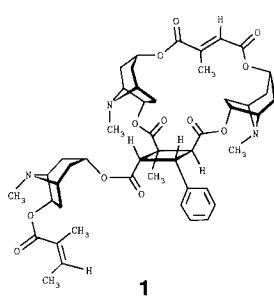


P. Fischer\*, R. Aichholz, U. Bötz,  
M. Juza, S. Krimmer

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

Polysiloxan-gebundenes Permethyl- $\beta$ -cyclodextrin – eine chirale stationäre Phase mit großer Anwendungsbreite in der gas-chromatographischen 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 <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Experimenten aufgeklärt.

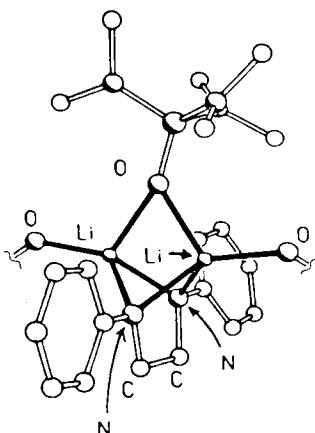


R. Hartmann, A. San-Martin, O. Muñoz,  
E. Breitmajer\*

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) dilitiierten  $N,N'$ -Diphenylethylendiamins. In dem Ionen-Triplel verbrücken die  $\text{Li}^{\oplus}$ -Ionen die beiden  $\text{N}^{\ominus}$ -Zentren asymmetrisch. Beide  $\text{Li}^{\oplus}$ -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.

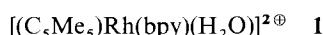


D. R. Armstrong, D. Barr, A. T. Brooker, W. Clegg, K. Gregory, S. M. Hodgson, R. Snaith\*, D. S. Wright

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

[ $\text{PhLiNCH}_2\text{CH}_2\text{NLiPh}$ ] · 3 HMPA, ein monomeres Dilithiummethylendiamid mit  $\text{N}_2\text{Li}_2$ -Doppelüberbrückung: Synthese, Kristallstruktur und MO-Rechnungen

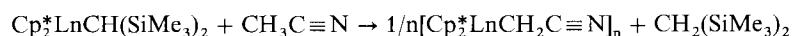
**Durch Anbinden des  $\text{Rh}^{\text{III}}$ -Komplexes 1 an Polyethylenglycol (MG 20 000)** ist es gelungen, einen molekulargewichtsvergrößerten Redoxkatalysator zur kontinuierlichen Produktion der Cofaktoren NADH und NADPH herzustellen. Der Umsatz von  $\text{NAD}^{\oplus}$  in einem neu konstruierten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



**Einen Ring aus sechs Ru-, sechs O- und zwölf C-Atomen** enthält die Verbindung 1. In ihr sind zweikernige Metalleinheiten über Tartratliganden 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.



**$\text{CH}_2\text{CN}$ -Brückenliganden sind neu.** Wenn man Acetonitril mit den Alkyllanthan- oder -cer-Verbindungen 1 reagieren lässt, unterbleibt die erwartete Einschiebung der Nitrilfunktion in die  $\text{Ln}-\text{C}-\sigma$ -Bindung. Stattdessen findet eine CH-Aktivierung der Methylgruppe statt. Das Ergebnis sind die neuen Komplexe 2. Beim dimeren Lanthankomplex 2,  $n = 2$ , wurde ein achtgliedriger, sesselförmiger Ring nachgewiesen ( $\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$ ).



1

2

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

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

Kontinuierliche Erzeugung von NADH aus  $\text{NAD}^{\oplus}$  und Formiat mit einem molekulargewichtsvergrößerten Homogenkatalysator in einem Membranreaktor

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

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

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

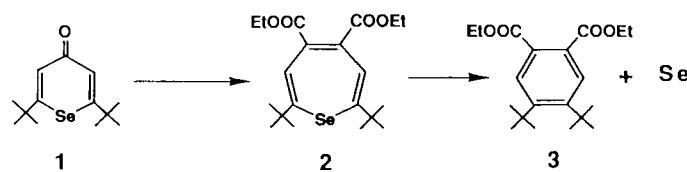
CH-Aktivierung von Acetonitril durch Alkylverbindungen der frühen Lanthanoide: Dimere Cyanmethyl-Lanthanoid-Komplexe mit  $\text{CH}_2\text{CN}$ -Brücken

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

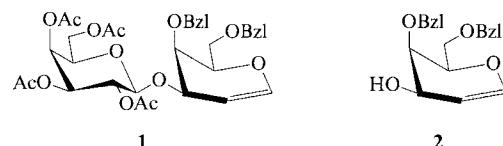
Angew. Chem. 102 (1990) 450...451

Ein monocyclisches Selenepin: Synthese und Charakterisierung von 2,7-di-*tert*-butyl-4,5-selenepindicarbonsäurediethyl-ester

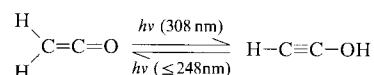
**Selenabspaltung schon bei Raumtemperatur** charakterisiert die Titelverbindung 2, die in acht Stufen aus dem „Selenapyranon“ 1 synthetisiert werden kann. Die positive Aktivierungsentropie der Selenextrusion  $2 \rightarrow 3$  ( $\Delta S^{\ddagger} = 9.3 \text{ J K}^{-1}$ ) spricht für die primäre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



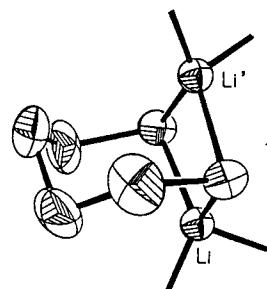
Eine nur vierstufige Synthese von **1** mit einer Gesamtausbeute von 21%, damit dürfte die Voraussetzung für dessen Verwendung in der *N*-Iodsuccinimid-aktivierte Glycopeptidsynthese geschaffen sein. Schlüsselverbindung der Synthese ist das selektiv geschützte Galactalderivat **2**. Neben dem universell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



**Keten zerfällt bei der Bestrahlung in Gasphase** zu CO und CH<sub>2</sub>. 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 kurzweligen UV-Bereich.



Ein Li<sub>2</sub>S<sub>6</sub>-Bicyclus vom [4.1.1]-Typ ist das wichtigste Strukturmerkmal der Titelverbindung **1**. Dieser „Kern“ ist in der Abbildung rechts dargestellt; die beiden Tetramethyl-ethylenediamin-Liganden sind nur angedeutet. Derartige Strukturen kennt man weder bei anderen Alkalimetall- und Erdalkalimetall- noch bei Übergangsmetallpolysulfiden.



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

R. Hochstrasser, J. Wirz\*

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

Reversible Photoisomerisierung von Ketten zu Ethanol

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(tmada)<sub>2</sub>][S<sub>6</sub>]

\* 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**

<b>The Chemistry of Antitumor Antibiotics, Vol. 2</b> W. A. Remers	H. G. Berscheid <i>Angew. Chem.</i> 102 (1990)	<b>465</b>
<b>The Conformational Analysis of Cyclohexenes, Cyclohexadienes, and Related Hydroaromatic Compounds</b> P. W. Rabideau	O. Ermer <i>Angew. Chem.</i> 102 (1990)	<b>466</b>
<b>Inorganic Crystal Structures</b> B. G. Hyde, S. Andersson	R. Nesper <i>Angew. Chem.</i> 102 (1990)	<b>467</b>

**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 dreizähnigen 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 Schnerring, 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 Gölitz

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

**Redaktionsassistentin:** Eva Schweikart

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

**Anzeigenabteilung:** Postfach 101161, D-6940 Weinheim  
Tel. (06201) 606131, Telefax (06201) 606156,  
Telex 467155 vchwh d

**Verlag:** VCH, Postfach 101161, 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