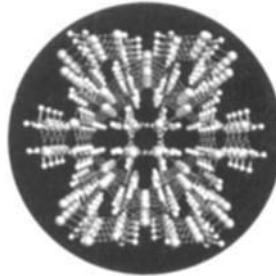


# ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben  
von der Gesellschaft  
Deutscher Chemiker

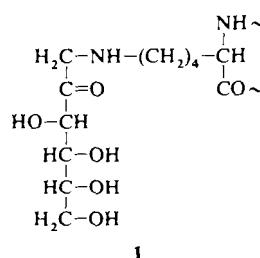
102 (1990) 6

**Das Titelbild** zeigt ein Kugelstabmodell des Methylnatrium-Gitters. Die Na-Ionen sind rot, die C-Atome grau wiedergegeben. Die Struktur weist tetramere (Bildmitte, rechter und linker Bildrand) sowie monomere  $\text{NaCH}_3$ -Einheiten auf. Die ab-initio-Aufklärung der Struktur dieses noch fehlenden Alkalimetallmethanids gelang jetzt durch die Kombination von Neutronen- und Synchrotronstrahlenbeugungsuntersuchungen an  $\text{NaCD}_3$ -Pulvern mit nur geringen  $\text{LiCD}_3$ -Anteilen. Die Struktur dieses *eigentlichen Methylnatriums* – die einer  $\text{LiCH}_3$ -stabilisierten Form war bekannt – nimmt eine Mittelstellung zwischen der Struktur von Methylolithium und den Methylverbindungen der schweren Alkalimetalle ein. Mehr über diese beeindruckende Strukturaufklärung einer Grundsubstanz der Organometallchemie berichten E. Weiss et al. auf S. 728 f.



## Aufsätze

**Die komplexe Reaktion zwischen reduzierenden Zuckern und freien Aminogruppen**, als Maillard-Reaktion bekannt, ist z. B. für Geschmack und Aussehen von Lebensmitteln wichtig. Auch im menschlichen Körper läuft sie ab, hier jedoch unerwünscht: Proteine reagieren mit Glucose zu den Verbindungen 1. Derartige Produkte des Alterungsprozesses akkumulieren im Leben eines Individuums in Abhängigkeit vom Blutglucosespiegel. Eine Unterdrückung der Maillard-Reaktion im Körper könnte z. B. Spätschäden bei Diabetikern verhindern.



F. Ledl\*, E. Schleicher\*

*Angew. Chem. 102 (1990) 597 ... 626*

Die Maillard-Reaktion in Lebensmitteln und im menschlichen Körper – neue Ergebnisse zu Chemie, Biochemie und Medizin

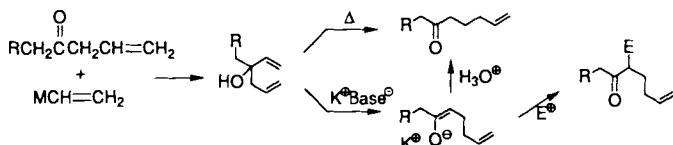
**Welten – im wahren Sinne des Wortes** – liegen zwischen der Chemie im interstellaren Raum und der Chemie im Laboratorium. Man bedenke: Ein H-Atom braucht selbst in einer dichten interstellaren Wolke mindestens einen Tag, bis es mit seinesgleichen zusammentrifft! Immerhin: Trotz der scheinbar ungünstigen Bedingungen von tiefer Temperatur und niedriger Dichte bilden sich im Raum zwischen den Sternen Verbindungen wie  $\text{OH}$ ,  $\text{CH}^{\oplus}$ ,  $\text{SiS}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{cyclo-C}_3\text{H}$ ,  $\text{C}_3\text{S}$ ,  $\text{HOCO}^{\oplus}$ ,  $\text{H}_2\text{CO}$ ,  $\text{HCOOH}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  und  $\text{H}(\text{C}\equiv\text{C})_5\text{CN}$ . Ihre Entstehung lässt sich teilweise durch Modellrechnungen nachvollziehen, die die Oberfläche von Staubteilchen sowie Ion-Molekül-Reaktionen berücksichtigen.

E. Herbst\*

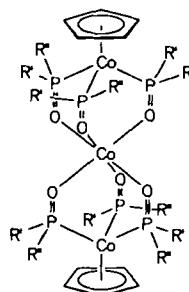
*Angew. Chem. 102 (1990) 627 ... 641*

Die Chemie des interstellaren Raumes

**Das Synthesepotential der Oxy-Cope-Umlagerung** ist weit größer, als die unten stehende Schemazeichnung vermuten lässt. Die Anzahl der Cyclen und Polycyclen, die mit dieser Methode hergestellt werden können, scheint einzig durch das Vorstellungsvermögen des Forschers begrenzt zu sein. Das Prinzip der Carbonyl-Regeneration eröffnet im Hinblick auf eine konvergente Syntheseplanung viele kombinatorische Möglichkeiten, die ein weites Betätigungsfeld für die Zukunft bieten. Letztendlich scheint sogar die gleichzeitige kinetische Racematspaltung nicht ausgeschlossen zu sein.



**Metallkomplexe können fast alles** – vorausgesetzt, sie enthalten die richtigen Metall/Ligand-Kombinationen. Es sei daran erinnert, daß viele lebenswichtige Vorgänge, aber auch viele industriell bedeutende Reaktionen in der Koordinationssphäre von Metall-Ionen stattfinden. Der nebenstehende Komplex  $\text{CoL}_2$  enthält zwei metallorganische Liganden  $\text{L}$  mit  $C_{3v}$ -Symmetrie. Sie sind außerordentlich vielseitig verwendbar.



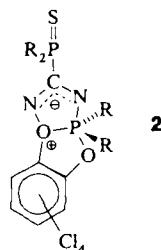
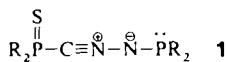
L. A. Paquette\*

Angew. Chem. 102 (1990) 642...660

Stereokontrollierte Synthese komplizierter cyclischer Ketone durch Oxy-Cope-Umlagerung [Neue synthetische Methoden (81)]

## Zuschriften

**Erst bei über 300 °C und unzersetzt schmilzt 2**, das aus dem Nitrilimin 1 und Tetrachlor-*o*-benzochinon unter Nitrilimin-Imidoylnitren-Umlagerung entsteht. Ursache der enormen Stabilität von 2 dürfte die Koordination eines Sauerstoffatoms an das Nitrenstickstoffatom sein. Ob ein Isodiazirin, ein Isomer des Diazomethans, als Zwischenstufe durchlaufen wird, ist nicht zweifelsfrei geklärt ( $\text{R} = \text{NiPr}_2$ ).

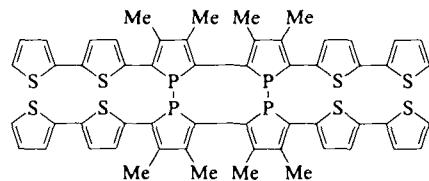
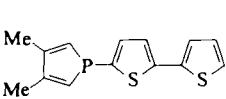


M. Granier, A. Baceiredo,  
H. Grützmacher, H. Pritzkow,  
G. Bertrand\*

Angew. Chem. 102 (1990) 661...670

Komplexchemie und Metallorganische Chemie von dreizähnigen Sauerstoffliganden mit  $\pi$ -Donoreigenschaften

**Tetramerisierung unter  $\alpha$ -Thienylwanderung zu 2 und anschließende Spaltung der P-P-Bindungen** mit Natrium machte aus 1 ein zu  $\alpha$ -Sexithienyl isoelektronisches Biphenophosphyl-Dianion zugänglich. Seine weitere Derivatisierung ergab einen W- und einen Mo-Komplex, deren Röntgenstrukturanalysen wichtige Hinweise auf die Elektronenstruktur der Kette lieferten.



1

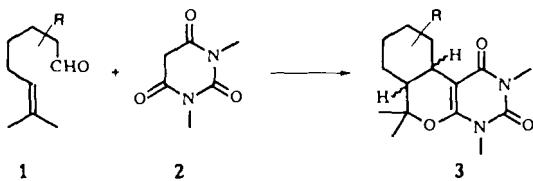
2

M.-O. Bevierre, F. Mercier, L. Ricard,  
F. Mathey\*

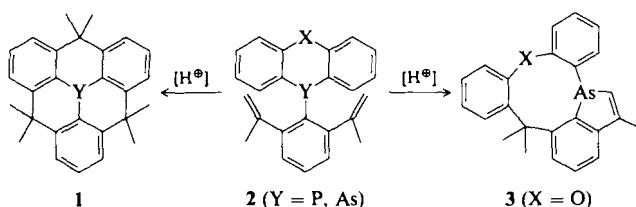
Angew. Chem. 102 (1990) 671...672

Ein erster Schritt in Richtung auf die Phosphor-Analoga von Polythiophenen

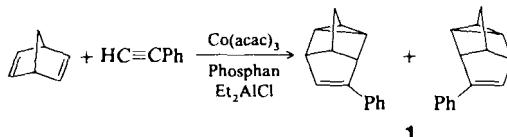
**Wie beeinflussen Substituenten an der Kette von 1 die Stereoselektivität der intramolekularen Hetero-Diels-Alder-Reaktion?** Dieser Frage wurde durch exakte Analyse der Produktzusammensetzung der Reaktionen von **1a** und seinen Methyl-Analoga **1b–e** mit **2** zu **3a–e** nachgegangen. Es zeigte sich, daß „sterische“ und „konformativ“ Einflüsse in der sesselförmigen Übergangsstruktur unterschieden werden müssen und daß in den Übergangsstrukturen zu **3c, d** die äquatoriale Lage der Methylgruppe stärker bevorzugt ist als in Methylcyclohexan. R = H (**a**),  $\alpha$ -Me (**b**),  $\beta$ -Me (**c**),  $\gamma$ -Me (**d**),  $\delta$ -Me (**e**).



**ortho-Cyclisierungen zu  $C_{3v}$ -Polycyclen 1** und neuartige Ringerweiterungen um drei Ringglieder resultieren aus der Säurebehandlung der 2,6-Diisopropenylphenyl-Derivate **2**. Das pentakoordinierte *o*-Chloranil-Addukt von **1** (Y = P) weist keine ideale Turnstile-Geometrie, sondern einen verzerrten trigonal-bipyramidalen Bau auf.



**Die Reaktion von Norbornadien mit Phenylacetylen** zum Deltacyclen **1** läßt sich mit Norphos/Cobalt-Katalysatoren enantioselektiv steuern. Bei vollständigem Umsatz wird eine optische Ausbeute von 98.4% *ee* erreicht. Die Reaktion ist damit eine der bisher besten enantioselektiven Katalysen mit Übergangsmetallkomplexen.



**Entgegen einer weit verbreiteten Meinung** ist die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie nicht zur Ermittlung von Elektronendichte am Carbonyl-C-Atom geeignet. Durch Messung der  $^{17}\text{O}$ -chemischen Verschiebung bei aromatischen Carbonylverbindungen  $\text{Y-C}_6\text{H}_4\text{-COX}$ , X =  $\text{CF}_3$ , H,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CO}_2\text{R}$ , Br, Cl, F,  $\text{OCOArlyl}$ , SR, OR,  $\text{NH}_2$ , OH,  $\text{O}^\ominus$ , konnten jedoch verlässliche Aussagen über die Elektrophilie des Carbonyl-C-Atoms gemacht werden. Es ist beruhigend, daß die Ergebnisse in Einklang mit klassischen chemischen Regeln sind. Vieles spricht dafür, der  $^{17}\text{O}$ -NMR-Spektroskopie mehr Aufmerksamkeit zu schenken.

L. F. Tietze\*, S. Brand, T. Brumby, J. Fennen

Angew. Chem. 102 (1990) **675** ... 677

**Intramolekulare Hetero-Diels-Alder-Reaktion von Oxadienen: Einfluß von Substituenten an der Kette zwischen Dien- und Dienophil-Teil auf die Diastereoselektivität**

D. Hellwinkel\*, A. Wiel, G. Sattler, B. Nuber

Angew. Chem. 102 (1990) **677** ... 680

**Ringschluß- und Ringerweiterungsreaktionen bei verbrückten Triarylphosphanen und -arsanen mit *o*-Isopropenyl-Substituenten. Neue Kandidaten für die Turnstile-Geometrie**

H. Brunner\*, M. Muschiol, F. Prester

Angew. Chem. 102 (1990) **680** ... 681

**Optisch aktive Deltacyclane und Deltacyclene durch enantioselektive Katalyse**

H. Dahn\*, P. Péchy, V. V. Toan

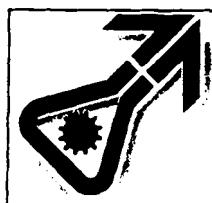
Angew. Chem. 102 (1990) **681** ... 682

**$^{17}\text{O}$ -NMR-Spektroskopie von Benzoylverbindungen  $\text{Y-C}_6\text{H}_4\text{-COX}$ : Empfindlichkeit auf Substituenteneinflüsse als Maß für den Elektronenmangel an der Carbonylgruppe**

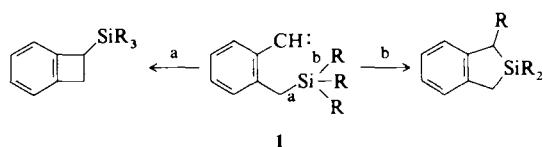
**For the USA and Canada:** ANGEWANDTE CHEMIE (ISSN 0044-8249) is published monthly by VCH Publishers, Inc., 303 N.W. 12th Avenue, Deerfield Beach FL 33442-1788; Telex 510101104 VCHPUB; Telefax (305) 428-8201; Telephone (305) 428-5566 or (800) 422-8824. Second-class postage paid at Deerfield Beach FL 33441. Annual subscription price: US\$ 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



**Gegenüber dem intermolekularen Angriff von Carbenen sind C–Si-Bindungen in der Regel inert. Dagegen zeigen Arylcarben vom Typ **1** intramolekulare Einschiebung in C–Si-Bindungen der *ortho*-Seitenkette (für Weg b: Ph > Me, Benzyl).**

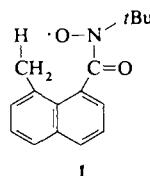


**Bei Ionen- wie bei Radikalreaktionen** scheint generell die effektive Molarität EM ( $= k_{\text{intra}}/k_{\text{inter}}$ ) für Additionen sehr viel größer als für den Wasserstofftransfer zu sein. Werte für Radikalreaktionen wurden an Acyl-*tert*-butylnitroxen ermittelt: Für den Transfer eines benzylischen H-Atoms in **1** ergibt sich aus dem Vergleich mit der entsprechenden intermolekularen Reaktion ein EM-Wert von 44 M, für die Addition von Radikalen an Alkene erhält man analog EM-Werte von ca.  $10^5$  M.

W. Kirmse\*, W. Konrad

Angew. Chem. 102 (1990) **682** ... 683

Intramolekulare Einschiebung von Arylcarbenen in C–Si-Bindungen

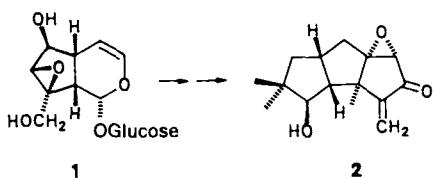


C. Berti, L. Grierson, J. A.-M. Grimes, M. J. Perkins\*, B. Terem

Angew. Chem. 102 (1990) **684** ... 685

Reaktivität bei intramolekularen Radikalreaktionen – Vergleich zwischen Wasserstofftransfer und Alkenaddition

Im 100 mg-Maßstab erhält man durch einfache Reaktionen aus Catapol **1** enantiomerenreines (–)-Hypnophilin **2**. Die Stereoselektivität der Einzelschritte wurde durch Röntgenstrukturanalysen zweier wichtiger Zwischenprodukte nachgewiesen.

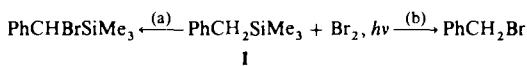


K. Weinges\*, U. Dietz, T. Oeser, H. Irngartinger

Angew. Chem. 102 (1990) **685** ... 687

Synthese von enantiomerenreinem (–)-Hypnophilin

Die mechanistische Dichotomie bei der Reaktion von  $\text{Br}^{\cdot}$  mit Arenen konnte anhand der Photobromierung von Aryltrimethylsilanen nachgewiesen werden: Je nach Lösungsmittel reagiert Benzyltrimethylsilan **1** mit  $\text{Br}^{\cdot}$  unter Wasserstoffatomtransfer [ $\text{CCl}_4$  oder  $\text{AcOH}$ ; Weg (a)] oder unter Elektronentransfer [ $\text{AcOH}/\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ ; Weg (b)]. Elektronenliefernde Substituenten am Phenylring von **1** bewirken in  $\text{AcOH}$  eine Reaktion nach Weg (b).

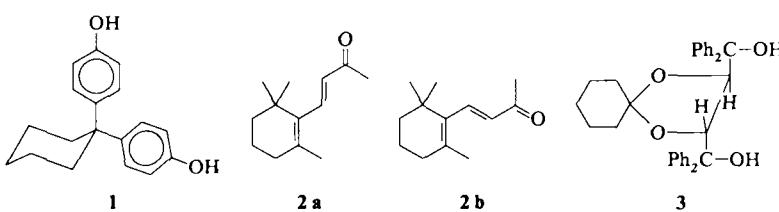


E. Baciocchi\*, M. Crescenzi

Angew. Chem. 102 (1990) **687** ... 688

Lösungsmittel- und Struktureffekte bei der Photobromierung von Aryltrimethylsilanen; Wechsel des Mechanismus von Wasserstoffatom- zu Elektronentransfer

Durch Komplexbildung mit **1** als Wirtmolekül lässt sich *s-trans*- $\beta$ -Ionon **2a** isolieren, während **3** selektiv eine Einschlußverbindung mit dem *s-cis*-Isomer **2b** bildet. Die Konformation der komplexierten Isomere wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse bzw. spektroskopisch nachgewiesen.

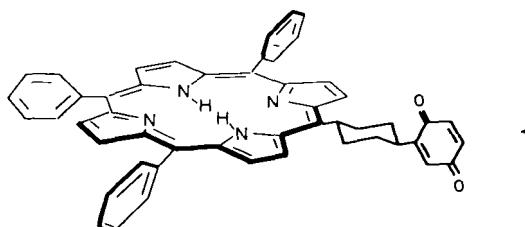


F. Toda\*, K. Tanaka, T. Fujiwara

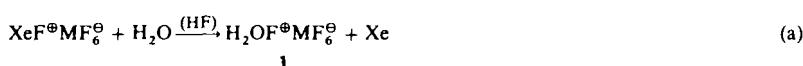
Angew. Chem. 102 (1990) **688** ... 689

Isolierung einzelner Konformationsisomere von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Ionon durch Einschlußkomplexbildung

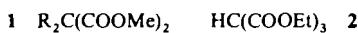
**Zur Untersuchung der lichtinduzierten Ladungstrennung beim Primärprozeß der Photosynthese eignen sich kovalent mit Porphyrin verknüpfte Chinone wie 1. Durch NOE- und ENDOR-Messungen am Zn-Cyclohexylporphyrin und an Cyclohexylchinon wurde die Orientierung der Ringeinheiten ermittelt. Detaillierte MO-Rechnungen an Zn-1 und Picosekunden-Fluoreszenzmessungen ergeben zufriedenstellend übereinstimmende Geschwindigkeitskonstanten für den Elektronentransfer vom Porphyrin zum Chinon.**



**Oxidative Fluorierung von  $H_2O$  mit Monofluorxoniummetallaten** in wasserfreiem HF [Gl. (a)] machte die Monofluoroxoniumsalze 1,  $M = As, Sb$ , zugänglich. Die schwach rötlichen Salze sind unterhalb von 233 K einige Wochen und bei Raumtemperatur bis zu 2 h unzersetzt haltbar.

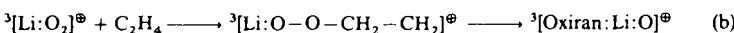
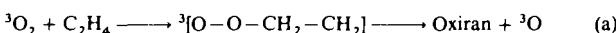


**Dem anomeren Effekt geminaler Donorsubstituenten** sollte ein inverser Effekt geminaler Acceptorsubstituenten entsprechen. Dies konnte für die Ester 1 und 2 durch Ableitung von Gruppeninkrementen bestätigt werden: Die Diester werden um ca. 3 kcal mol<sup>-1</sup> gegenüber Monoestern und der Triester wird um ca. 6 kcal mol<sup>-1</sup> gegenüber Diestern destabilisiert. Die Reaktivität dieser Verbindungen (z. B. ihre Acidität) erscheint mit diesem Befund in einem neuen Licht ( $R = H, Me$ ).

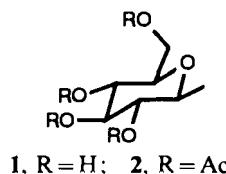


**Potentialgetrennte reversible Reduktionen und Oxidationen** sind bei Sexiphenyl im Festkörper elektrochemisch bis zum Tetraanion bzw. -kation möglich. Bei Raumtemperatur beobachtet man jedoch bei der Oxidation in Abhängigkeit vom Elektrodenpotential die Bildung vernetzter Polymerketten, wie sie bisher für Polyphenylen nicht angenommen wurden. Zudem beweisen die Messungen, daß die charakteristischen Stromplateaus in den Voltammogrammen leitfähiger Polymere auf Faradaysche Redoxprozesse zurückzuführen sind.

**Statt mit + 27.7 kcal mol<sup>-1</sup> endotherm** [Gl. (a)] ist die Epoxidierung mit **- 19.3 kcal mol<sup>-1</sup> exotherm**, wenn sie in Gegenwart von  $Li^{\oplus}$  durchgeführt wird [Gl. (b)]. Das ergaben anspruchsvolle ab-initio-Rechnungen für dieses Modellsystem. Da die  $Li^{\oplus}$ -Katalyse weitgehend auf einem elektrostatischen Effekt beruht, sollten auch andere Metall-Ionen als Katalysatoren der Epoxidierung (a) wirken können.



**Eine weitgehend ebene Bindungsstelle für Kohlenhydrat-Einheiten** wird für das Protein Concanavalin A aus der Tatsache gefolgt, daß Vesikel mit Pyranosid-Einheiten wie 1 und ihren Tetraacetaten 2 nahezu gleich gut und gleich selektiv gebunden werden.



J. von Gersdorff, M. Huber, H. Schubert, D. Niethammer, B. Kirste, M. Plato, K. Möbius\*, H. Kurreck\*, R. Eichberger, R. Kietzmann, F. Willig\*

*Angew. Chem. 102* (1990) 690...692

Elektronentransfer zwischen kovalent verknüpften Porphyrin- und Chinoneinheiten: Synthese, magnetische Resonanz- und Pikosekunden-Fluoreszenzspektroskopie

R. Minkwitz\*, G. Nowicki

*Angew. Chem. 102* (1990) 692...693

Die Monofluoroxonium(0)-hexafluorometallate(vi)  $H_2OF^{\oplus}MF_6^{\ominus}$  ( $M = As, Sb$ )

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

*Angew. Chem. 102* (1990) 693...695

Synergetische Destabilisierung durch geminale Estergruppen

K. Meerholz, J. Heinze\*

*Angew. Chem. 102* (1990) 695...697

Elektrochemische Festkörperuntersuchungen an oligomeren *p*-Phenylenen als Modellverbindungen für leitfähige Polymere

H. Hofmann, T. Clark\*

*Angew. Chem. 102* (1990) 697...699

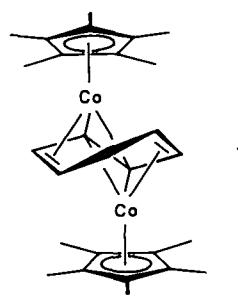
Lithium-Ionen-katalysierte Epoxidierung durch Triplet-Disauerstoff, eine ab-initio-Studie

J.-H. Fuhrhop\*, M. Arlt

*Angew. Chem. 102* (1990) 699...701

Concanavalin A bindet Pyranoside und deren Tetraacetate gleichermaßen stereoselektiv

Trotz ihrer analogen Zusammensetzung haben die beiden Cycloheptatrien-verbrückten Zweikernkomplexe  $[(\text{CpCo})_2(\mu-\text{C}_7\text{H}_8)]$  und  $[(\text{Cp}^*\text{Co})_2(\mu-\text{C}_7\text{H}_8)]$  1, die aus  $[\text{CpCo}(\eta^4-\text{C}_7\text{H}_8)]$  und  $[\text{Cp}^*\text{Co}(\eta^4-\text{C}_7\text{H}_8)]$  mit  $[\text{CpCo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$  bzw.  $[\text{Cp}^*\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$  in guten Ausbeuten zugänglich sind, sehr unterschiedliche Strukturen. Während der  $\text{Cp}$ -Komplex eine unsymmetrische *syn*-Anbindung ( $\sigma^1, \eta^2:\eta^3$ ) des Cycloheptatriens an ein  $(\text{CpCo})_2$ -Gerüst aufweist, ist in 1 erstmals eine Struktur mit *anti*-Cycloheptatrien-Brücke ( $\eta^4:\eta^4$ ) verwirklicht.

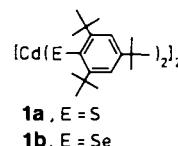


H. Wadeohl\*, W. Galm, H. Pritzkow

Angew. Chem. 102 (1990) 701...703

Dicobaltkomplexe mit *syn*- und *anti*-koordinierten Cycloheptatrien-Brücken

**Flüchtige Chalcogenolatokomplexe des Cadmiums** lassen sich mit sterisch anspruchsvollen Thio- und Selenophenolatoliganden leicht herstellen. Im festen Zustand sind die Komplexe 1 dimer mit trigonal-planar koordiniertem Cadmium, während sie in Lösung zu Monomeren dissoziieren. Sie sublimieren bei höheren Temperaturen und lassen sich als Ausgangsmaterialien für die Abscheidung von  $\text{CdS}$ - bzw.  $\text{CdSe}$ -Filmen aus der Gasphase verwenden.

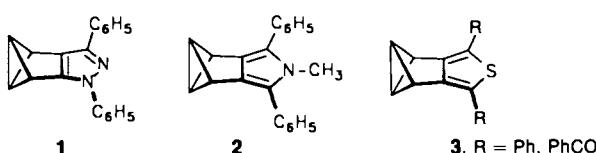


M. Bochmann\*, K. Webb, M. Harman, M. B. Hursthouse

Angew. Chem. 102 (1990) 703...704

Synthese, Struktur und Gasphasenthermolyse von  $[\text{Cd}(\text{EC}_6\text{H}_2t\text{Bu}_3)_2]$  ( $\text{E} = \text{S}, \text{Se}$ ); erste Beispiele für niedrigkoordinierte, flüchtige Chalcogenolatocadmiumkomplexe

Durch 1,3-Dipolare Cycloadditionen an 3-Benzvalenylphenylsulfon und Eliminierung von Phenylsulfinsäure wurden Valene wie 1 und 2 zugänglich. Mit einer Synthese nach Paal und einer Aldolkondensation nach Hinsberg wurden die Benzvalen-anellierten Thiophene 3 erhalten. 1 einerseits und 2, 3 andererseits unterscheiden sich deutlich in den  $^{13}\text{C}$ -NMR-chemischen Verschiebungen der Bicyclobutan-Brückenkopfatome.

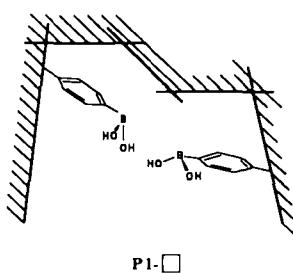


M. Christl\*, S. Krimm, A. Kraft

Angew. Chem. 102 (1990) 704...706

Einige Valene von benzanellierten fünfgliedrigen Heteroarenen – Synthesen und NMR-Spektren

Unter anderem für die Racemattrennung sind Polymere wie P1-□ mit chiralen Abdrücken von Interesse. Wegen der Unlöslichkeit dieser Polymere fehlen Methoden zur direkten Untersuchung der chiralen Hohlraumstruktur im Polymer. Jetzt gelang die Messung der optischen Drehung dieser Polymere in Suspension; damit ist es möglich, den Einfluß von chiralen Seitengruppen, von eingebauten chiralen Matrizen und von der chiralen Hohlraumstruktur auf die optische Drehung zu bestimmen.

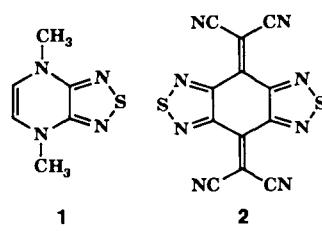


G. Wulff\*, G. Kirstein

Angew. Chem. 102 (1990) 706...708

Die Messung der optischen Aktivität von chiralen Abdrücken in unlöslichen, hochvernetzten Polymeren

Ein sehr niedriges erstes Oxidationspotential (0.15 V vs. SCE) charakterisiert die  $12\pi$ -Elektronen-Titelverbindung 1, die durch Reduktion des entsprechenden  $14\pi$ -Elektronensystems mit Kalium und Afbangen des Dianions mit Methyljodid entsteht. Mit dem Elektronenacceptor 2 bildet 1 leitfähige Charge-Transfer-Komplexe ( $\sigma = 5.6 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ ).

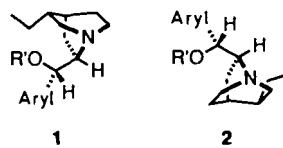


Y. Yamashita\*, J. Eguchi, T. Suzuki, C. Kabuto, T. Miyashi, S. Tanaka

Angew. Chem. 102 (1990) 709...710

4,7-Dimethyl-4,7-dihydro[1,2,5]thiadiazolo[3,4-b]pyrazin, ein neuer Elektronendonator mit einem  $12\pi$ -Elektronensystem

**Ausgangspunkt für die Entwicklung von Struktur/Aktivitäts-Beziehungen** bei der asymmetrischen Dihydroxylierung von Olefinen mit  $\text{OsO}_4$  in Gegenwart chiraler Amine könnten die Strukturen eines kristallinen Os-matesters und seines Pseudoenantiomers sein. Die Ester wurden aus zwei verwandten *trans*-disubstituierten Olefinen,  $\text{OsO}_4$  und den isomeren Alkaloiden **1** und **2** ( $\text{R}' = p\text{-CIC}_6\text{H}_4\text{CO}$ , Aryl = 4-(6-Methoxychinolyl)) erhalten. Bemerkenswert sind vor allem die *cis*-Dioxo-Koordination sowie die räumliche Nähe des äquatorialen Diolat-Sauerstoffatoms und der  $\text{CO}_2$ -Gruppe der Chlorbenzoyl-Einheit.

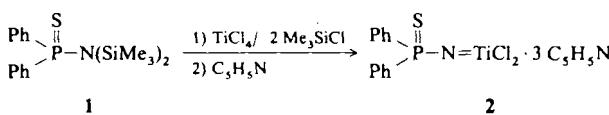


R. M. Pearlstein, B. K. Blackburn,  
W. M. Davis, K. B. Sharpless \*

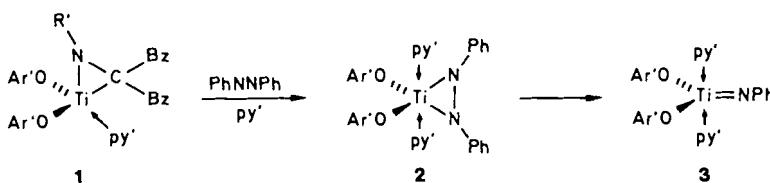
Angew. Chem. 102 (1990) 710...712

Strukturelle Charakterisierung pseudoenantiomerer *cis*-Dioxoosmium(vi)-Komplexe mit chiralen Diolen und Cinchona-Alkaloid-Liganden

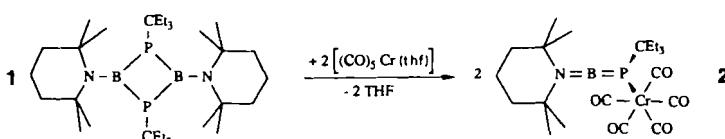
**Durch Koordination von Elektronenpaar-Donoren** am Titanatom lassen sich die als Katalysatoren für C-H-Aktivierungen und Polymerisationen interessierenden Imidotitan-Komplexe stabilisieren. So gelang durch Umsetzung des Thiophosphinsäureamids **1** mit  $\text{TiCl}_4$  und anschließende Behandlung des Primärprodukts mit Pyridin die Synthese der orangeroten, kristallinen Titelverbindung **2**. Das Titanatom ist verzerrt-oktaedrisch koordiniert, die Ti-N-Bindung ist 172.0(2) pm lang.



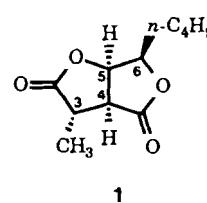
Der  $\eta^2$ -Iminotitan-Komplex **1** reagiert mit Azobenzol in Gegenwart von Pyrrolidinopyridin  $\text{py}'$  unter Ligandenaustausch zum Komplex **2**, der sich bei 100 °C innerhalb mehrerer Tage in den Phenylimidotitan-Komplex **3** umwandelt. Die Ti-N-Bindung in **3** ist 171.9(3) pm lang, und der Ti-N-C-Winkel beträgt 173.1(3)°. Anders als Imidozirconium-Verbindungen, die leicht unter C-H-Aktivierungen reagieren, ist **3** ein „toter Hund“ – selbst bei 110 °C keine Reaktion in Benzol!  $\text{Ar}' = 2,6\text{-iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3$ ,  $\text{R}' = \text{iBu}$ .



Durch Spaltung des  $\text{B}_2\text{P}_2$ -Rings in **1** mit  $[(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{thf})]$  ist das komplexierte Heteroallen-System **2** in 86% Ausbeute zugänglich. Charakteristisch für **2** sind der extrem kurze B-P-Abstand von 1.743(5) Å und die orthogonale Anordnung der N- und P-Substituenten.



**Kohlenstoffgerüst, Funktionalisierungsmuster und Chiralitätszentren** des Zielmoleküls werden im Schlüsselschritt der Synthese von **1**, einem Metaboliten von *Penicillium canadense*, auf einmal aufgebaut. Dieser Schlüsselschritt ist die hochstereoselektive Hiyama-Reaktion eines chiralen Allylbromid-Derivats mit einem  $\alpha$ -chiralen Aldehyd in der „mismatched“-Kombination unter starker Dominanz der Allylkomponente.



H. W. Roesky\*, H. Voelker, M. Witt,  
M. Noltemeyer

Angew. Chem. 102 (1990) 712...713

Synthese und Struktur von  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{N} = \text{TiCl}_2 \cdot 3 \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ , dem ersten Imidotitan-Komplex

J. E. Hill, R. D. Profleet, P. E. Fanwick,  
I. P. Rothwell \*

Angew. Chem. 102 (1990) 713...715

Synthese, Struktur und Reaktivität von Aryloxo(imido)titan-Komplexen

G. Linti, H. Nöth \*, K. Polborn,  
R. T. Paine

Angew. Chem. 102 (1990) 715...717

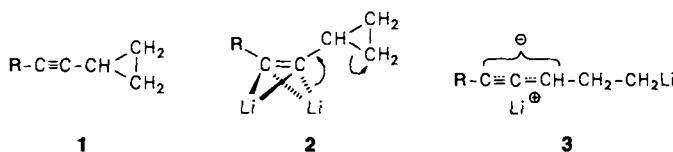
Ein Allen-analoges Boranylidensphosphan mit B-P-Doppelbindung: 1,1-Diethylpropyl-(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boranylidensphosphan-*P*-pentacarbonylchrom

J. Mulzer\*, L. Kattner

Angew. Chem. 102 (1990) 717...718

Doppelt stereodifferenzierende Hiyama-Addition mit ungleichsinnigen Reaktanten; enantio- und diastereokontrollierte Synthese von Dihydrocanadensolid

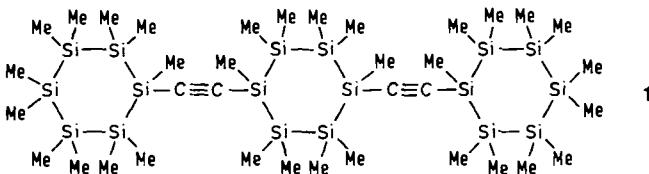
Bei  $-30^{\circ}\text{C}$  in Lösung stabil ist das *cis*-Dilithioalken **2a**, die Zwischenstufe der reduktiven Spaltung einer Cyclopropan-Bindung in **1a** zu **3a**. Bei der analogen Umsetzung von **1b** kann dagegen nur das ringgeöffnete Produkt **3b** und keine Zwischenstufe nachgewiesen werden. R = Ph(a), Cyclopropyl (b).



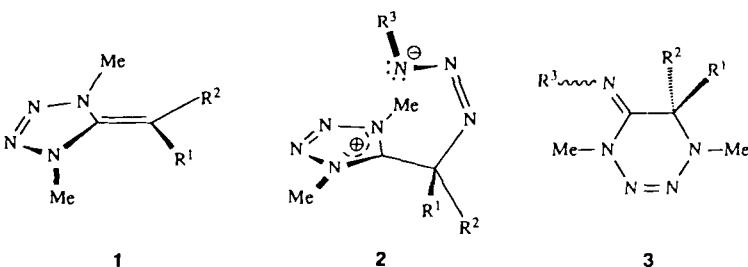
**Starke antiferromagnetische Kopplung oder intramolekularer Elektronentransfer** wird in den Produkten der Reaktionen von  $\text{L}'\text{Ru}^{\text{III}}\text{Cl}_3$  mit  $\text{LM}^{\text{III}}\text{Cl}_3$  in wäßriger, acetathaltiger Lösung gefunden. Elektronen- und ESR-Spektren, Suszeptibilitätsmessungen sowie die Ergebnisse von Röntgenstrukturanalysen sind in Einklang mit einer Formulierung von **1** und **2** als  $\text{Ru}^{\text{III}}\text{M}^{\text{III}}$ -Komplexe mit  $S = 2$  bzw.  $3/2$  sowie von **3** als  $\text{Ru}^{\text{II}}\text{V}^{\text{IV}}$ -Komplex mit  $S = 1/2$ . L = 1,4,7-Triazacyclonanon,  $\text{L}' = \text{N},\text{N}',\text{N}''\text{-Trimethyl-1,4,7-triazacyclonanon}$ .



**Keine  $\sigma$ - $\pi$ -Wechselwirkung zwischen Si-Gerüst und C-C-Dreifachbindung** folgt aus den NMR- und IR-spektroskopischen Daten von Cyclosilanylethinen wie *cyclo*- $\text{Si}_6\text{Me}_{11}\text{-C}\equiv\text{C-cyclo-Si}_6\text{Me}_{11}$  und **1** sowie aus der C-C-Bindungslänge (121.2 pm) und dem C-C-Si-Winkel ( $177^{\circ}$ ) des ersteren. Die Verbindungen wurden aus Cyclosilanyl(di)halogeniden, Acetylen und Na/K-Legierung hergestellt.



**Die isolierbaren Zwitterionen **2** und die Tetrahydrotetrazine **3** entstehen** bei den 1,3-Dipolaren Cycloadditionen von  $\text{R}^3\text{N}_3$  an **1**. In **2** ( $\text{R}^1 = \text{H}$ ,  $\text{R}^2 = t\text{Bu}$ ,  $\text{R}^3 = \text{Mes}$ ) wurde röntgenographisch eine starke sterische Hinderung als Ursache für den erschwerten Ringschluß zwischen den sehr nahe benachbarten Zentren entgegengesetzter Ladung festgestellt. Eine detaillierte Untersuchung der Reaktionen belegt eindeutig, daß die Zwitterionen **2** wirklich die Zwischenstufen einer nicht-konzertierten Cycloaddition sind ( $\text{R}^1 = \text{H}$ , Me;  $\text{R}^2 = \text{Me}$ ,  $t\text{Bu}$ ;  $\text{R}^3 = (\text{NO}_2)_3\text{C}_6\text{H}_2$ , *p*-Tos, Mes).



**Tiefrotes, adduktfreies  $\text{NI}_3$**  aus der Umsetzung von Bornitrid mit Iodmonofluorid bei  $-30^{\circ}\text{C}$  kann durch Sublimation bei tiefer Temperatur isoliert werden. Sein Tieftemperatur-Raman-Spektrum ist mit einer Molekülsymmetrie  $C_{3v}$  vereinbar.



A. Maercker\*, U. Girreser

Angew. Chem. 102 (1990) 718...720

Reduktive Spaltung einer Cyclopropan- $\sigma$ -Bindung bei der Umsetzung von Cyclopropylacetylenen mit elementarem Lithium – ein *cis*-1,2-Dilithioalken als Zwischenstufe

R. Hotzelmann, K. Wieghardt\*, U. Flörke, H.-J. Haupt

Angew. Chem. 102 (1990) 720...722

Asymmetrische, heterodinukleare Komplexe  $[\text{L}'\text{Ru}(\mu-\text{O})(\mu-\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{ML}]^{2\oplus}$  (M = Fe, Mn, V): Elektronenstruktur und Magnetismus

E. Hengge\*, A. Baumegger, M. Eibl, E. Hohenester, C. Kratky\*

Angew. Chem. 102 (1990) 722...724

Synthese von Cyclosilanylethinen

H. Quast\*, D. Regnat, E.-M. Peters, K. Peters, H. G. von Schnering

Angew. Chem. 102 (1990) 724...726

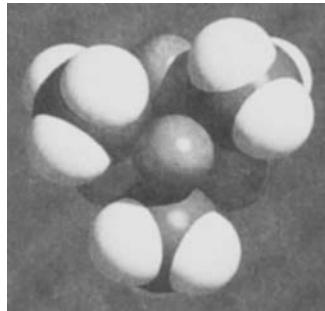
Zwitterionen als Zwischenstufen der 1,3-Dipolaren Cycloaddition elektrophiler Azide an 5-Alkylidendihydrotetrazole – der andere nicht-konzertierte Grenzfall

I. Tornieporth-Oetting, T. Klapötke\*

Angew. Chem. 102 (1990) 726...727

Stickstofftriiodid \*\*

**Sowohl Tetramere (rechts) als auch isolierte Ionen** weist die Struktur von  $\text{NaCH}_3$  auf. Damit nimmt sie eine Mittelstellung zwischen den Strukturen von Methylolithium und den Methylverbindungen der schweren Alkalimetalle ein. Die Strukturaufklärung gelang durch eine Kombination von Neutronen- und Synchrotronstrahlenbeugung an  $\text{NaCD}_3$ -Pulvern bei 1.5 und 300 K. Alle Methanid-Ionen sind trigonal-pyramidal gebaut und haben einen C-D-Abstand von 109 pm und einen D-C-D-Winkel von 106° (bei 1.5 K).



E. Weiss\*, S. Corbelin, J. K. Cockcroft, A. N. Fitch

*Angew. Chem. 102* (1990) **728**...729

Strukturbestimmung an  $\text{NaCD}_3$ -Pulvern bei 1.5 und 300 K durch Neutronen- und Synchrotronstrahlenbeugung

• Korrespondenzautor

## Neue Bücher

**The Elements  
Their Origin, Abundance and Distribution**  
P. A. Cox

G. Schwedt  
*Angew. Chem. 102* (1990) **730**

**Modern Synthetic Methods. Vol. 5**  
R. Scheffold

H.-J. Altenbach  
*Angew. Chem. 102* (1990) **730**

**Fundamentals of Molecular Spectroscopy**  
W. S. Struve

M. Quack  
*Angew. Chem. 102* (1990) **731**

**Bimolecular Collisions**  
M. N. R. Ashfold, J. E. Baggott

K. Kleinermanns  
*Angew. Chem. 102* (1990) **731**

**Patai's Guide to the Chemistry of Functional Groups**  
S. Patai

K. Krohn  
*Angew. Chem. 102* (1990) **732**

**The Logic of Chemical Synthesis**  
E. J. Corey, Yue-Min Cheng

R. Neier  
*Angew. Chem. 102* (1990) **732**

**Compact Wörterbuch der exakten Naturwissenschaften  
und der Technik, Band 1: Englisch-Deutsch**  
A. Kučera

E. Weber  
*Angew. Chem. 102* (1990) **733**

## Autorenregister und Konkordanz A-197

## Bezugsquellen A-205

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

**Heft 6/7 1990 von *Advanced Materials* enthält die folgenden Beiträge:**

Materials Research in France  
F. Garnier

Polymers with Ionic Conductivity  
M. Armand

Organic Semiconductors for New Electronic Devices  
G. Horowitz

Silica Surface Sensitization and Chemical Sensors  
P. Clechet, N. Jaffrezic-Renault

Layered Lead Cuprates: Promising High- $T_c$  Superconductors  
B. Raveau, C. Michel, M. Hervieu, D. Groult, J. Provost

Superconducting Hollow and Solid Fibers and Thin Films of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  from a Polymer Precursor  
J. C. W. Chien, B. M. Gong, Y. Yang, I. Cabrera, J. Effing, H. Ringsdorf

Phase Diagrams of Monolayers of the Long Chain Fatty Acids  
A. M. Bibo, I. R. Peterson

Highly Polarizable Zwitterions for Nonlinear Optics: Synthesis, Structure and Properties of Phenoxidepyridinium Derivatives

G. Bacquet, P. Bassoul, C. Combellas, J. Simon, A. Thiébault, F. Tournilhac

Self-Propagating High-Temperature Synthesis  
R. W. Cahn

Self-Assembled Lipid Bilayers for Biosensors and Molecular Electronic Devices  
H. T. Tien

Glass-Ceramic Bonds  
G. Partridge

Organic Superconductors  
D. Jérôme

# 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 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**