

ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

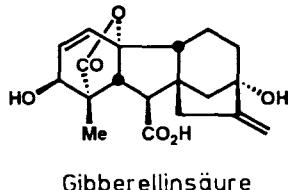
103 (1991) 5

Das Titelbild zeigt Blätter des GinkgoBaums. Ein aus diesen Blättern hergestellter Extrakt, der die Hirndurchblutung fördert, den Blutzuckerspiegel erhöht und den Energiestoffwechsel im Gehirn steigert, enthält neben vielen anderen Inhaltsstoffen auch Ginkgolid B, dessen Formel im Zentrum des Bildes gezeigt ist. Die Totalsynthese dieses hochkomplizierten hexacyclischen C₂₀-Trilactons durch E. J. Corey et al. (1988) war ein neuerlicher, viel bewunderter Höhepunkt der Naturstoffsynthese. Für seine fundamentalen Beiträge zur organischen Synthese wurde *Corey* der Nobel-Preis für Chemie 1990 verliehen. Seinen wissenschaftlichen Werdegang und wie er zur Entwicklung völlig neuer Konzepte für die organische Synthese kam und dabei die Nützlichkeit des Computers für die Syntheseplanung erschloß sowie eine Fülle wertvoller Synthesemethoden ersann, schildert *Corey* in seinem Nobel-Vortrag, dessen Text wir auf S. 469 ff. drucken. (Das Gingkoblatt-Bild wurde uns freundlicherweise von der Firma Dr. Willmar Schwabe Arzneimittel zur Verfügung gestellt. Die Formel stammt aus dem Buch E. J. Corey, X.-M. Cheng: *The Logic of Chemical Synthesis*, Wiley, New York 1989, S. 221.)



Aufsätze

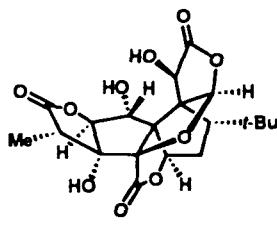
„Die chemische Synthese ist das Herzstück der Chemie – der zentralen Wissenschaft –, und ihr Einfluß auf unser Leben und unsere Gesellschaft ist allgegenwärtig.“ Diese Meinung vertritt Elias James *Corey* in seinem Nobel-Vortrag, in dem er Ursprung und Entwicklung seiner mit dem Nobel-Preis für Chemie 1990 ausgezeichneten Beiträge darlegt. Sein Konzept der retrosynthetischen Analyse hat die Organische Chemie in Forschung und Lehre revolutioniert, sein Einsatz von Computern in der Syntheseplanung war früh wegweisend, die vielen von ihm stammenden Synthesemethoden sind für den Synthetiker von unschätzbarem Wert, und die Totalsynthesen aus seinem Laboratorium – z. B. die von Gibberellinsäure und Ginkgolid B – sind Meilensteine der atemberaubenden Entwicklung in der organischen Synthese der letzten dreißig Jahre.



E. J. *Corey* *

Angew. Chem. 103 (1991) 469 ... 479

Die Logik der chemischen Synthese: Vielstufige Synthesen komplexer „carbogener“ Moleküle (Nobel-Vortrag)



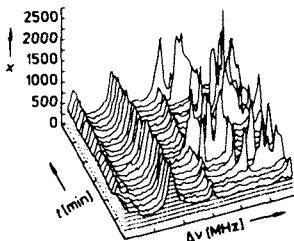
Die Konkurrenz von Enthalpie und Entropie ist Ursache dafür, daß viele Reaktionen, bei denen Selektivität in mehr als einem Teilschritt eine Rolle spielt, eine stark temperaturabhängige Gesamtselektivität mit einem Inversionspunkt aufweisen. Bei der „Isoinversionstemperatur“, der Steigung der „Isoinversionsgrenaden“, die aus den Aktivierungsparametern einer Reihe von Umsetzungen bei Temperaturen über und unter der des Inversionspunkts ermittelt wird, hat der zur Charakterisierung der Gesamtselektivität des untersuchten Reaktionstyps verwendete Parameter seinen optimalen Wert. Diese Analysen ermöglichen darüber hinaus Aussagen über den Mechanismus einer Reaktion.

Der zunehmende Automatisierungsgrad in Chemie- und Umwelttechnik sowie Biotechnologie erfordert eine zuverlässige Meß- und Regeltechnik. Unentbehrlich sind Geräte, z. B. Sensoren, die ein möglichst unverfälschtes Bild vom Zustand des Systems liefern. Unter Chemosensoren versteht man miniaturisierte Meßwertfühler, die chemische Verbindungen oder Ionen selektiv und reversibel erfassen und konzentrationsabhängige Signale ergeben. Von Biosensoren spricht man, wenn bei Chemosensoren biologische Erkennungsprinzipien zur Stofferkennung angewendet werden. Biosensoren sind weitaus selektiver als Chemosensoren und wären ideal, wenn nicht Stabilitätsprobleme ihrer biologischen Komponenten die Lebensdauer stark einschränken würden.

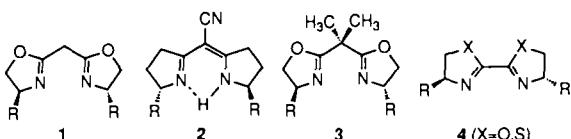
Aerosole spielen im Umweltschutz und in neuen Technologien eine zunehmend größere Rolle; jedoch fehlen noch weitgehend analytische Verfahren, um aerosolbildende Prozesse qualitativ und quantitativ zu beschreiben. In dieser Übersicht werden die meßtechnischen Problemstellungen skizziert, aber vor allem erste, wenn auch zum Teil exotisch anmutende Verfahrensentwicklungen vorgestellt.

Highlights

Von vier individuellen Pentacenmolekülen in einem *p*-Terphenylkristall stammen die Fluoreszenzanregungssignale im Spektrum rechts. Drei dieser Moleküle haben zeitlich konstante Anregungsenergien, während die des vierten sich sogar während der Aufnahme eines Spektrums verändert. Dieses kürzlich von Moerner et al. beschriebene Experiment könnte unter anderem zur Messung von Farbstoff-Matrix-Wechselwirkungen in nahezu ungestörten Gleichgewichtslagen führen.



Leichte Zugänglichkeit und hohe Strukturvariabilität machen C_2 -symmetrische N-Chelatliganden wie **1–4** zu attraktiven Ligandsystemen für die metallkatalysierte enantioselektive Synthese. Fast schon eine Flut von Aktivitäten haben dabei die Arbeiten von Pfaltz et al. zur Cyclopropanierung von Olefinen und von Brunner et al. zur Hydrosilylierung von Acetophenon ausgelöst. Im Vordergrund steht dabei das Bemühen um ein vertieftes Verständnis für den Chiralitätstransfer durch die oft *in situ* aus Metallsalz und Ligand erzeugten katalytisch aktiven Spezies.



Als Enfants terribles werden die Borandiyle, Alandiyle und Gallandiyle :EX aufgrund ihrer unorthodoxen Reaktivität und strukturellen Vielfalt vorgestellt. Sie versprechen daher eine interessantere Chemie als die analogen Musterknaben :E'X₂ der vierten Hauptgruppe. Einen wichtigen Beitrag zur Chemie dieser einwertigen Substanzen lieferten H. Schnöckel et al., denen die Synthese und röntgenographische Charakterisierung des Clusters [{Al(C₅Me₅)₄}]_n gelang (siehe auch Seite 594).

H. Buschmann, H.-D. Scharf*,
N. Hoffmann, P. Esser

Angew. Chem. 103 (1991) 480...518

Das Isoinversionsprinzip – ein allgemeines Selektionsmodell in der Chemie

K. Cammann*, U. Lemke, A. Rohen,
J. Sander, H. Wilken, B. Winter

Angew. Chem. 103 (1991) 519...541

Chemo- und Biosensoren – Grundlagen und Anwendungen

R. Nießner*

Angew. Chem. 103 (1991) 542...552

Chemische Charakterisierung von Aerosolen: „on line“ und „in situ“

D. Haarer*, L. Kador*

Angew. Chem. 103 (1991) 553...555

Optischer Nachweis einzelner Moleküle in einem Festkörper: ein Meilenstein in der optischen Spektroskopie?

C. Bolm*

Angew. Chem. 103 (1991) 556...558

Bis(4,5-dihydrooxazolyl)-Derivate in der asymmetrischen Katalyse

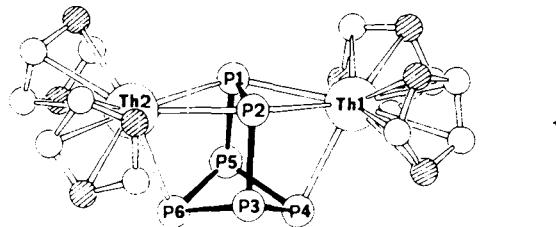
P. Paetzold*

Angew. Chem. 103 (1991) 559...561

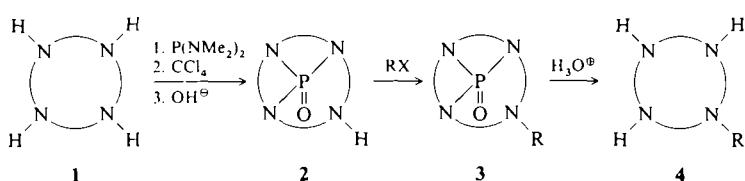
Einwertigkeit in der dritten Hauptgruppe: der EX-Typ im Aufwind

Zuschriften

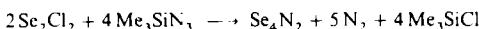
Ein neuer Strukturtyp für P₆-Liganden, der sich formal von P₆-Benzvalen ableitet, liegt im zweikernigen Th-Komplex **1** vor. Bernsteinfarbene, extrem luftempfindliche Kristalle von **1** entstehen bei der Cothermolyse des Butadienkomplexes [Cp₂Th(η⁴-C₄H₆)] und P₄ in Toluol.



Einfach und in hohen Ausbeuten gelingt die selektive Alkylierung eines N-Atoms der Tetraaza-Makrocyclen **1** zu **4** nach der unten skizzierten Reaktionssequenz. **2** und **3** kann man als cyclische Analoga von Hexamethylphosphorsäure-triamid, die neben drei inerten ein reaktives N-Atom enthalten, betrachten.

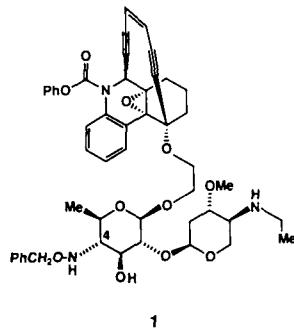


Bis 80°C stabil und damit auch für präparative Zwecke interessant ist Se₄N₂, neben dem hochexplosiven Se₄N₄ das einzige binäre Selennitrid. Se₄N₂ kann nach Gleichung (a) als feinkristallines, schwarzes Pulver nahezu quantitativ erhalten werden. An feuchter Luft wird es langsam zu rotem Se₈ und NH₄HSeO₃ hydrolysiert.



(a)

Eine Endiin-Einheit, ein Epoxidring und andere funktionelle Gruppen zeichnen den Aglyconanteil der Verbindung **1** aus. **1** wird durch Schmidt-Kupplung des entsprechenden Endiin-Brückenkopfalkohols nach dessen Umsetzung zur Hydroxyethylverbindung mit dem Trichloracetimidat des Zuckerteils stereo-selektiv synthetisiert. Die Methodik wird von den hochempfindlichen funktionellen Gruppen im Molekül toleriert, womit die Total-synthese der Endiin-Antibiotica näherge-rückt ist.



O. J. Scherer*, B. Werner, G. Heckmann, G. Wolmershäuser

Angew. Chem. 103 (1991) **562** ... 563

Bicyclisches P₆ als Komplexligand

A. Filali, J.-J. Yaouanc, H. Handel *

Angew. Chem. 103 (1991) **563** ... 564

Mono-N-Funktionalisierung von Tetraaza-Makrocyclen über Phosphoryl-ge-schützte Zwischenstufen

K. Dehnicke*, F. Schmock, K. F. Köhler, G. Frenking

Angew. Chem. 103 (1991) **564** ... 566

Se₄N₂, ein neues Selennitrid

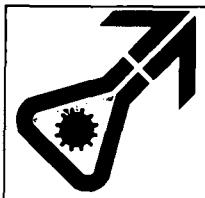
K. C. Nicolaou*, E. P. Schreiner, W. Stahl

Angew. Chem. 103 (1991) **566** ... 568

Synthesestrategien zur Kupplung des Calicheamicin-Oligosaccharids mit Aglyco-nen; die Synthese von Dynemicin-A-Calicheamicin-Hybridverbindungen

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; 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\$ 535.00/560.00 (air mail) including postage and handling charges. Rate for individuals whose institution already subscribes, who are retired or self-employed consultants: \$ 165.00/190.00 (air mail). – 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

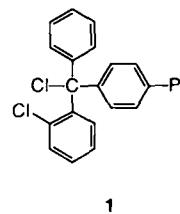
Die Oberflächenerkennung Biotin-funktionalisierter, chemisorbierter Monoschichten von Thiolen durch Streptavidin ergibt proteinbedeckte Flächen ohne Fernordnung. Dies ist durch die geringe laterale und vertikale Beweglichkeit der auf dem Festkörper gebundenen Thiole bedingt. Proteinschichten hingegen, die von einer Wasserfläche übertragen werden, lassen zwar mit dem Rastertunnelmikroskop eine gute Kristallstruktur erkennen, die Adhäsion dieser übertragenen Schichten auf dem Festkörper ist jedoch ungenügend.

L. Häußling, B. Michel*, H. Ringsdorf*, H. Rohrer

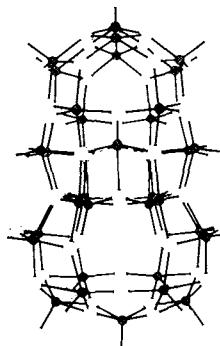
Angew. Chem. 103 (1991) 568...572

Rastertunnelmikroskopische Beobachtung von spezifisch adsorbiertem Streptavidin auf Biotin-funktionalisierten, selbstorganisierten Monoschichten

Durch Kondensation geschützter Peptidfragmente an einem 2-Chlortriyl-Harz **1** ($P =$ Polymer-Rest) konnte in 11% Ausbeute das aus 109 Aminosäuren bestehende humane Prothymosin α (ProT α) synthetisiert werden. Die geschützten Peptidfragmente wurden am gleichen Harz mit Peptidsynthesizern hergestellt und durch Mitteldruckchromatographie gereinigt. Die chemische Synthese von Proteinen ist von großer Bedeutung, da so auch Proteine mit nicht codierten Aminosäuren erhalten werden können.



Eine ellipsoidförmige Schale aus 30 verknüpften tetragonalen VO_5 -Pyramiden (Strukturbild rechts; gefüllte Kreise V, leere Kreise O), die einen verzerrten $\{V_4O_4\}O_4$ -Kubus umhüllt, liegt in der Titelverbindung vor. Dieser Cluster ist jedoch nicht nur topologisch von Interesse: Seine magnetischen Eigenschaften machen ihn auch zum molekularen Modell für die monokline und die tetragonale VO_2 -Phase. Beschreibt man die Clusterstruktur näherungsweise als kubisch dichteste Packung von Sauerstoffatomen, in deren Oktaederlücken Vanadiumatome eingelagert sind, so wird der Übergang zur Festkörperstruktur deutlich.

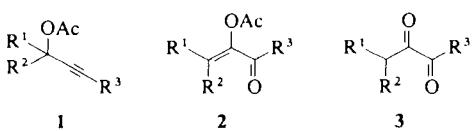


A. Müller*, R. Rohlfing, J. Döring, M. Penk

Angew. Chem. 103 (1991) 575...577

Bildung einer Clusterhülle um einen zentralen Cluster durch einen „Selbstorganisationsprozeß“: das gemischtvalente Polyoxovanadat $[V_{34}O_{82}]^{10\ominus}$

Die α -Acetoxyalkine **1 bilden mit $[PdCl_2(CH_3CN)_2]$ Palladiumkomplexe**, die auf Zusatz von einem Äquivalent Wasser in die α,β -ungesättigten α -Acetoxyketone **2** übergehen. Die Umwandlung von α -Acetoxyalkinen in α,β -Acetoxyketone gelingt auch mit katalytischen Mengen $[PdCl_2(CH_3CN)_2]$. Durch alkalische Hydrolyse lassen sich aus **2** leicht die α -Diketone **3** erhalten.

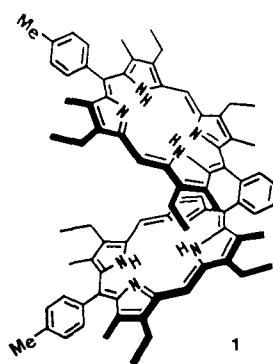


R. Mahrwald, H. Schick*

Angew. Chem. 103 (1991) 577...578

Palladium(II)-induzierte Umwandlung von α -Acetoxyalkinen in α,β -ungesättigte α -Acetoxyketone; ein neuartiger Zugang zu α -Diketonen

Nahezu coplanare, aber gegeneinander erheblich verdrehte Porphyrinringe charakterisieren das Porphyrindimer **1**, das als Modellverbindung für das „Special Pair“ des photosynthetischen Reaktionszentrums von Interesse ist. Der mittlere Abstand zwischen den beiden Porphyrinebenen beträgt nur 3.43 Å. Die dadurch bedingten starken Wechselwirkungen, die denen in Excimeren ähneln, führen zur Erniedrigung der Energie des S_1 -Zustands und erleichtern die Einelektronen-Oxidation.

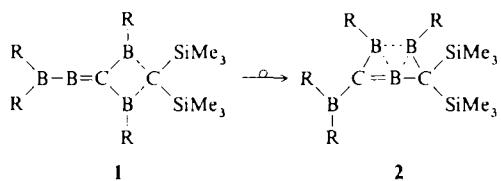


A. Osuka*, S. Nakajima, T. Nagata, K. Maruyama*, K. Toriumi

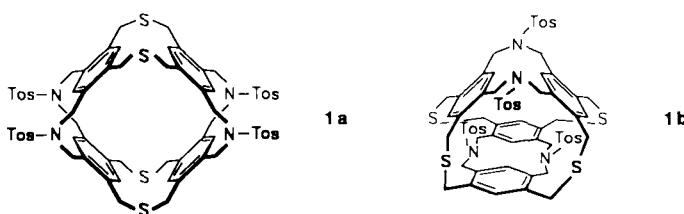
Angew. Chem. 103 (1991) 579...580

Ein 1,2-Phenyl-verbrücktes Porphyrindimer – Synthese, Eigenschaften und Molekülstruktur

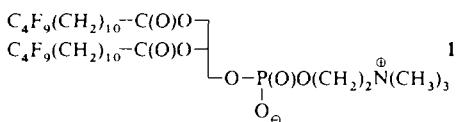
Der Acceptorsubstituent am dikoordinierten Boratom des Methylenborans **1** erhöht dessen Lewis-Acidität weiter und ist der Grund für die spontane Umwandlung in das cyclische Methylenboran **2**. Die ungewöhnliche Geometrie des Fünfrings in **2** ist auf starke σ - π -Wechselwirkungen zurückzuführen. Die B-B-B-Dreizentren-Zweielektronen-Bindung ist eine der einfachsten ihrer Art. R = 2,3,5,6-Me₄C₆H.



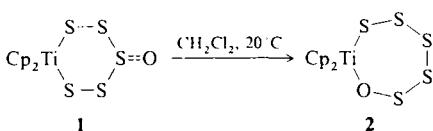
Das konformativ flexible „molekulare Rohrstück“ **1a** lässt sich durch Cyclisierung entsprechender [3.3]Phane nach dem Verdünnungsprinzip herstellen. Die Bildung des Isomers **1b** mit gekreuzter Anordnung der Phan-Einheiten kann aufgrund NMR-spektroskopischer Befunde und mechanistischer Überlegungen ausgeschlossen werden. Der Hohlraum in **1a** bietet Platz für Moleküle von der Größe des Benzols.



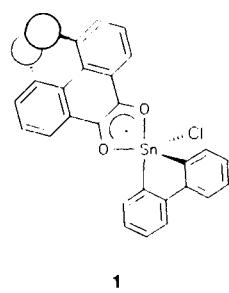
Eine auf mehrere Monate erhöhte Haltbarkeit zeichnet Vesikel aus modifizierten Lecithinlipiden wie **1** aus. Die Fluorierung der Alkylkettenenden bewirkt darüber hinaus, daß sich diese Verbindungen ausgezeichnet als Emulgatoren für Fluorkohlenwasserstoffe eignen. Ihre geringe Toxizität macht sie auch für die Herstellung künstlicher Membranen und als Träger für Pharmaka interessant.



Sechs- und siebgliedrige Titanacyclen liegen in den Verbindungen **1** bzw. **2** vor. **1**, die erste im Festkörper bei Raumtemperatur und an Luft stabile Verbindung mit oxidiertem Schwefelketten, isomerisiert in Lösung rasch unter Ringerweiterung zu **2**. Treibende Kraft dieser Umlagerung dürfte die hohe Oxophilie des Titanatoms sein.



Diastereomere von paramagnetischen Sn-Semichinonkomplexen des Typs **1** (im Bild rechts ist das (*P,S*)-Isomer gezeigt) können bei 213 K ENDOR-spektroskopisch unterschieden werden; damit ist die Helicität von 4,5-disubstituierten Phenanthrensemichinonen eindeutig nachgewiesen. Mit einer Koaleszenztemperatur von 240 K liegt die Aktivierungsbarriere für die Racemisierung des Phenanthrenteils deutlich niedriger als in den entsprechenden Chinonen; sie ist also stark vom Ladungszustand abhängig.



A. Höfner, B. Ziegler, R. Hunold,
P. Willershausen, W. Massa, A. Berndt *

Angew. Chem. 103 (1991) **580** ... 582

Ein cyclisches Methylenboran mit Trapez-Geometrie

F. Vögtle *, A. Schröder, D. Karbach

Angew. Chem. 103 (1991) **582** ... 584

Synthesestrategie für rohrförmige Moleküle

C. Santaella, P. Vierling, J. G. Riess *

Angew. Chem. 103 (1991) **584** ... 586

Hochstabile Liposomen aus perfluoralkylierten Glycerophosphocholinen

R. Steudel *, A. Prenzel, J. Pickardt

Angew. Chem. 103 (1991) **586** ... 588

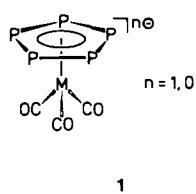
Cp'₂TiS₂O und Cp'₂TiOS₅ – isomere Titanocenkomplexe mit zwei neuartigen S-O-Chelatliganden (Cp' = η^5 -CH₃C₅H₄)

M. Mäurer, K. Scheffler,
H. B. Stegmann *, A. Mannschreck

Angew. Chem. 103 (1991) **588** ... 590

Helicale Semichinone: Nachweis der Chiralität durch ENDOR-Spektroskopie

Durch einfache thermische Ligandenaustausch-Reaktionen werden die Carbonyl(pentaphosphacyclopentadienyl)-Komplexe **1** ($n = 1$: M = Cr, Mo, W; $n = 0$: M = Mn) hergestellt. Diese Reaktionen belegen eindrucksvoll die Beständigkeit des freien P_5^{\ominus} -Ions.

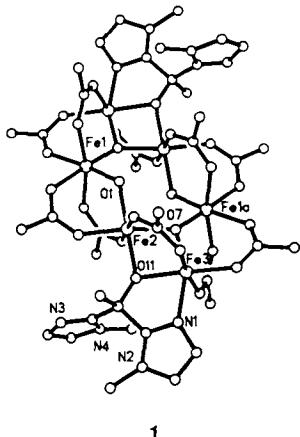


M. Baudler*, T. Etzbach

Angew. Chem. 103 (1991) 590...592

Carbonyl(pentaphosphacyclopentadienyl)-Übergangsmetallkomplexe (M = Cr, Mo, W, Mn) durch gezielte Synthese mit *cyclo-P₅*

Neuartige magnetische Eigenschaften zeigt der Eisenkomplex **1**, der einen Spin-Grundzustand von $S = 5$ hat, obwohl alle sechs Eisenzentren High-spin-Fe^{III}-Ionen sind. Bei magnetischen Messungen an **1** wird ein Anstieg von μ_{eff} bei sinkender Temperatur beobachtet. **1** konnte röntgenographisch charakterisiert werden.

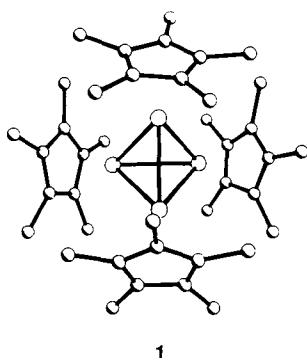


D. F. Harvey*, C. A. Christmas,
J. K. McCusker, P. M. Hagen,
R. K. Chadha, D. N. Hendrickson*

Angew. Chem. 103 (1991) 592...594

Ein sechskerniger Eisen(II)-Komplex mit $S = 5$ -Grundzustand

Eine bei Raumtemperatur stabile Aluminium(I)-Verbindung ist das tetramere, η^5 -koordinierte $[\{Al(C_5Me_5)_4\}]$ **1**, das aus AlCl und $[Mg(C_5Me_5)_2]$ herstellbar ist. In diesem Cluster bilden vier Al-Atome ein reguläres Tetraeder, und die Ebenen der C_5Me_5 -Ringe liegen nahezu parallel zur jeweils gegenüberliegenden Basisfläche des Tetraeders. Siehe auch Highlight auf S. 559.

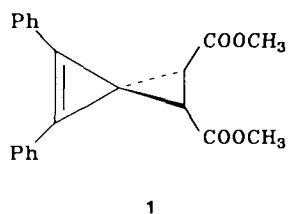


C. Dohmeier, C. Robl, M. Tacke,
H. Schnöckel*

Angew. Chem. 103 (1991) 594...595

Die tetramere Aluminium(I)-Verbindung $[\{Al(\eta^5-C_5Me_5)\}_4]$

Die starken Biegungen der Bindungen im Spiropenten **1** wurden durch Tieftemperatur-Röntgenbeugungsmessungen (105 K) nach der X-X-Methode belegt. Die Doppelbindung in **1** zählt zu den am stärksten gebogenen olefinischen Bindungen; der Winkel zwischen der Bindungsachse und den Verbindungslien von den C-Atomen zum Dichtemaximum der Bindung beträgt 15°.

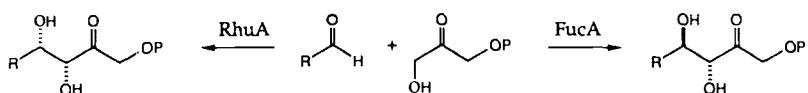


H. Irngartinger*, S. Gries

Angew. Chem. 103 (1991) 595...596

Differenzelektronendichte in einem Spiropenten

Durch Überexpression sind zwei bakterielle Aldolasen – RhuA und FucA – gut zugänglich, die die asymmetrische Addition von Dihydroxyacetophenonphosphat an verschiedeneartige Aldehyde katalysieren. Das hohe Maß an Enantio- und Diastereoselektivität für die L-threo- (RhuA) oder D-erythro-Stereochemie (FucA) der Produkte und die hohe Stabilität der Enzyme ermöglichen den Zugang zu seltenen Kohlenhydraten und deren Derivaten sowie zu anderen polyhydroxilierten Verbindungen.

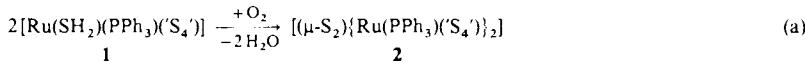


W.-D. Fessner*, G. Sinerius,
A. Schneider, M. Dreyer, G. E. Schulz,
J. Badia, J. Aguilar

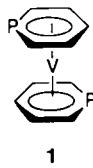
Angew. Chem. 103 (1991) 596...599

Diastereoselektive, enzymatische Aldoladditionen mit L-Rhamnulose- und L-Fuculose-1-phosphat-Aldolasen aus *E. coli*

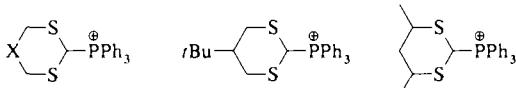
Welche Eigenschaften haben H₂S-Übergangsmetallkomplexe? Diese reaktiven Verbindungen spielen wahrscheinlich in vielen geochemischen und biologischen Prozessen eine wichtige Rolle. Bisher konnte aber kein derartiger Komplex vollständig charakterisiert werden. Beim Rutheniumkomplex **1** · THF, (S_4')²⁻ = 2,2'-(Ethylendithio)bis(thiophenolat), gelang nun eine Röntgenstrukturanalyse mit dem Ergebnis, daß der H₂S-Ligand durch überraschend starke S-H ··· S-Brücken stabilisiert wird. An Luft wird **1** rasch zum ($\mu\text{-S}_2$)-Komplex **2** oxidiert [Gl. (a)].



Durch Metall-Ligand-Cokondensation läßt sich der erste binäre Übergangsmetallkomplex mit einem Heteroaren der Gruppe 15, Bis(η^6 -phosphabenzol)vanadium **1**, herstellen. Er wurde durch EPR-Spektroskopie, Röntgenstrukturanalyse und Cyclovoltammetrie charakterisiert. Im Gegensatz zum freien Liganden und zum analogen Benzolkomplex ist **1** thermisch und gegenüber Oxidationsmitteln sehr stabil.



Eine nur geringfügige Bevorzugung der äquatorialen Position durch die sperrigen Ph₃P-Reste charakterisiert die 2-Triphenylphosphonio-1,3-dithiane **1–4**. Ursache hierfür dürfte die Konkurrenz zwischen sterischen Effekten – abstoßende 1,3-Wechselwirkungen in den axialen Konformeren – und dem anomeren Effekt sein.



1, X = CH₂
2, X = CMe₂

Eine Beeinflussung des Stofftransports durch unlösliche Extragitter-Aluminiumspezies dürfte der Grund für Aktivitäts- und Selektivitätsänderungen bei der *m*-Xylool-Isomerisierung an desaluminierten ZSM-5-Katalysatoren sein. Dies folgt aus Bestimmungen der katalytischen Aktivität bei einer verwandten Testreaktion, der Ethylbenzol-Umwandlung. Die vielfach geäußerte Vermutung, eine Modifizierung der Aktivität sei auf eine Blockierung oder Freilegung acider Zentren des Zeolithgitters zurückzuführen, trifft somit nicht zu.

D. Sellmann*, P. Lechner, F. Knoch, M. Moll

Angew. Chem. 103 (1991) 599 ... 601

Nachweis starker S-H ··· S-Brücken in [Ru(SH₂)(PPh₃)(S₄')] · THF, dem ersten röntgenographisch charakterisierten H₂S-Komplex

C. Elschenbroich*, M. Nowotny, B. Metz, W. Massa, J. Graulich

Angew. Chem. 103 (1991) 601 ... 604

Bis(η^6 -phosphabenzol)vanadium: Synthese, Redoxeigenschaften, Struktur und konformative Beweglichkeit

M. Mikołajczyk*, P. Graczyk, M. W. Wieczorek, G. Bujacz

Angew. Chem. 103 (1991) 604 ... 606

Vorzugskonformation von 2-Triphenylphosphonio-1,3-dithianen: Konkurrenz zwischen sterischen und anomeren Effekten

M. Richter*

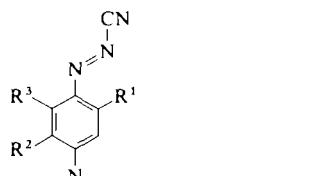
Angew. Chem. 103 (1991) 606 ... 607

Zur Blockierung acider Zentren bei der hydrothermalen Desaluminierung von ZSM-5-Zeolithen

H. Almen, T. Bauer, S. Hüning*, V. Kupčík, U. Langohr, T. Metzenthin, K. Meyer, H. Rieder, J. U. von Schütz, E. Tillmanns, H. C. Wolf

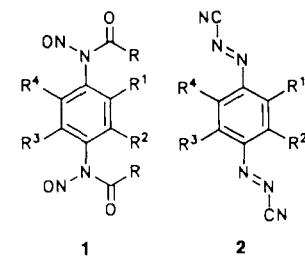
Angew. Chem. 103 (1991) 608 ... 610

Benzol-bis(diazocyanide) – die ersten Aczeptoren vom inversen Wurster-Typ für leitfähige organische Materialien



1, R¹ = R² = H, Me, Cl, R³ = H, R¹ = H, R² R³ = (CH)₄

Ähnliche Potentiale und LUMO-Energien wie TCNQ und DCNQI weisen die neuen zweistufigen Redoxsysteme **1** vom inversen Wurster-Typ auf. Bei ihnen hat im Unterschied zu TCNQ die oxidierte Form aromatischen und die reduzierte chinoiden Charakter. Trotz anderer Orbitalssymmetrie wirken auch die Verbindungen **1** als Aczeptoren in leitfähigen CT-Komplexen, z. B. mit Tetrathiafulvalen, und in Radikalionensalzen.



1

2

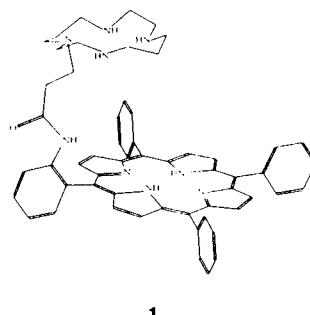
S. Hüning*, T. Metzenthin

Angew. Chem. 103 (1991) 610 ... 611

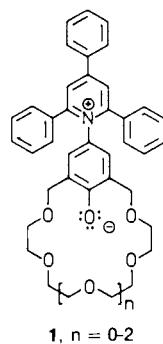
Ein neuer Weg zu aromatischen Diazocyaniden

Bis(diazocyanide) von Arenen, **2**, sind durch Umlagerung von Nitrosoaminen **1** in Gegenwart von Trimethylsilylcyanid in Ausbeuten von etwa 60 % zugänglich. Die Verbindungen **2** sind Aczeptoren zum Aufbau leitfähiger organischer Materialien (siehe auch vorstehende Zuschrift). **a**, R¹ = R⁴ = H; **b**, R² = R⁴ = H, R¹ = R³ = Cl; **c**, R¹ R² = (CH)₄, R³ = R⁴ = H.

Thermische Stabilität, strukturelle Flexibilität und räumliche Nähe der Metallzentren: diese Eigenschaften sollen zweikernige Porphyrinkomplexe, die für viele Gebiete der Chemie von Interesse sind, haben. Nach diesen Anforderungen wurde der Porphyrinligand **1** entwickelt, der an einem flexiblen Spacer einen 1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecyl-Rest trägt. Seine Metallierung zu einem Fe^{III}-Cu^{II}-Komplex gelang unter milden Bedingungen und in hoher Ausbeute. Die Metallzentren stehen jedoch in keiner magnetischen Wechselwirkung.

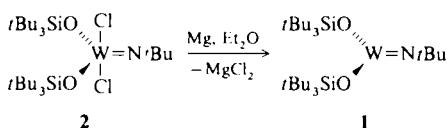


Sehr selektiv reagiert die Halochromie der Kronenether-substituierten Betainfarbstoffe **1** auf die Kationengröße des zugesetzten Elektrolyten. Die stärkste hypsochrome Verschiebung der längstwelligen UV/VIS-Absorption resultiert für $n = 0$ mit Na⁺, $n = 1$ mit K⁺ und $n = 2$ mit Cs⁺. Damit könnten die Farbstoffe **1** auch als Indikatoren in Frage kommen.



1, n = 0-2

Kurze W-N- und W-O-Abstände sowie nahezu lineare W-N-C- und W-O-Si-Einheiten charakterisieren die trigonal-planare, leicht verzerrte Koordinationsphäre des W-Atoms in **1**. Smaragdgrüne Kristalle von **1** entstehen in sehr hoher Ausbeute bei der Reduktion des Chlorokomplexes **2** in Diethylether. **1** ist im Festkörper stabil, zersetzt sich jedoch in Benzol mit einer Halbwertszeit von 1 h.



V. Bulach, D. Mandon*, R. Weiss*

Angew. Chem. 103 (1991) **611** ... 614

Synthese und Charakterisierung eines Porphyrin-Cyclam-Liganden mit zwei koordinierenden Zentren und seines Eisen(III)/Kupfer(II)-Komplexes

C. Reichardt*, S. Asharin-Fard

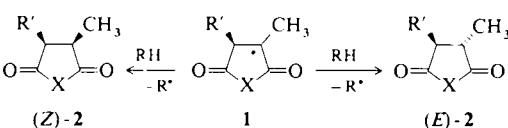
Angew. Chem. 103 (1991) **614** ... 616

Chromoionophore Pyridinium-N-phenolat-Betainfarbstoffe

Ein Osmium(0)-Komplex des Typs [OsL₄] (L = einzähniger Ligand), nämlich [OsCl(NO)(P*i*Pr₃)₂] **1**, konnte synthetisiert und strukturell charakterisiert werden. Durch seine Reaktivität gegenüber Lewis-Säuren und -Basen ist **1** ein wertvoller Baustein zur Synthese von Os⁰- und Os^{II}-Komplexen.



Eine Isoselektivitätsbeziehung trotz Variation zweier Reaktionspartner wurde für die H-Übertragung auf die Radikale **1** gefunden. Der Isoselektivitätspunkt ist durch $T_{iso} = 750$ K und $(Z)\text{-}2/(E)\text{-}2 = 0.72 \pm 0.07$ charakterisiert ($X = O$, PhN; $R' = Me$, $n\text{-}C_6H_{13}$, PhCH₂, $c\text{-}C_6H_{11}$, PhCH(Me); RH = Bu₃SnH, PhMe, PhEt, $c\text{-}C_6H_{12}$). Damit ist eine gezielte Beeinflussung der Selektivität derartiger produktbildender Reaktionsschritte z.B. durch Variation des β -Substituenten des H-Donors und der Reaktionstemperatur möglich.



H. Werner*, A. Michenfelder, M. Schulz

Angew. Chem. 103 (1991) **617** ... 618

Ein stabiler Os⁰-16-Elektronen-Komplex: Synthese und Struktur von [OsCl(NO)(P*i*Pr₃)₂]

B. Giese*, H. Farshchi, J. Hartmanns, J. O. Metzger*

Angew. Chem. 103 (1991) **619** ... 620

Isoselektivitätsbeziehung für die Stereoselективität der Übertragung von Wasserstoffatomen auf cyclische Alkyrradikale

Ein Phosphor/Selen-Verhältnis von 2:5 ist nicht gleichbedeutend damit, daß P_2Se_5 auch strukturell ein P_4O_{10} -Analogon ist. Wie rechts gezeigt, liegen in P_2Se_5 dreifach koordinierte Phosphoratome vor, die über eine Mono- und zwei Diselenidbrücken miteinander verknüpft sind, d. h. ein großer Selenanteil führt im System Phosphor-Selen nicht automatisch zu einer Erhöhung der Koordinationszahl am Phosphor.

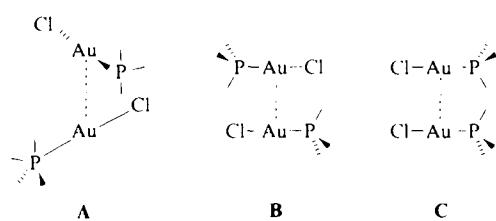


R. Blachnik *, H.-P. Baldus, P. Lönnecke,
B. W. Tattershall *

Angew. Chem. 103 (1991) 620 ... 622

Ein neues Phosphorchalcogenid: P_2Se_5

Stärke und Reichweite der empirisch gefundenen Au ··· Au-Wechselwirkung wird reproduziert, wenn man Korrelationseffekte bei der Berechnung des Dimers ($ClAuPH_3$)₂ in den drei Anordnungen A – C berücksichtigt. C bleibt allerdings repulsiv. Auf dem Hartree-Fock-Niveau dagegen dominieren die elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den Monomeren.



P. Pyykkö *, Y.-F. Zhao

Angew. Chem. 103 (1991) 622 ... 623

Ab-initio-Rechnungen am Dimer ($ClAuPH_3$)₂ mit relativistischem Pseudopotential: Ist die „aurophile Attraktion“ ein Korrelationseffekt?

* Korrespondenzautor

Neue Bücher

Computational Chemistry Using the PC
D. W. Rogers

R. Herges
Angew. Chem. 103 (1991) 624

Metals and Ligand Reactivity
E. C. Constable

W. Kaim
Angew. Chem. 103 (1991) 624

Adolf Butenandt. Biochemiker, Hormonforscher, Wissenschaftspolitiker
P. Karlson

F. Cramer
Angew. Chem. 103 (1991) 625

Heteroatom Chemistry
E. Block

H. Grützmacher
Angew. Chem. 103 (1991) 626

EPR of Exchange Coupled Systems
A. Bencini, D. Gatteschi

R. Böttcher
Angew. Chem. 103 (1991) 627

Cycloaddition Reactions in Organic Synthesis
W. Carruthers

H. Waldmann
Angew. Chem. 103 (1991) 627

Autorenregister und Konkordanz A-145

Neue Geräte und Chemikalien A-156

Bezugsquellen A-173

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