

# ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben  
von der Gesellschaft  
Deutscher Chemiker

103 (1991) 7

Das Titelbild zeigt die schalenförmig strukturierte Baueinheit einer neuen komplexen intermetallischen Verbindung ( $\text{LiMgAl}_2$ ). Das Bild erinnert auch an Objekte ganz anderer Größenordnung wie Viren, Radiolarien und Raumstationen. Der hellblaue 40-Flächner besteht aus 12 Fünf- und 28 Sechsringen, die von 76 Aluminiumatomen gebildet werden. Das Polygon mit 76 Ecken wäre auch als  $\text{C}_{76}$ -Fullerenen denkbar. (Über den Nachweis von Heliumatomen im Hohlraum von  $\text{C}_{60}$  und  $\text{C}_{70}$  berichten *H. Schwarz* et al. auf S. 898.) Die grün gezeichneten Bindungen verknüpfen mit benachbarten  $\text{Al}_{76}$ -Polyedern zu einem dreidimensionalen Netzwerk. Das rote mittlere Polyeder aus 40 Li- und Mg-Atomen ist ein zu  $\text{Al}_{76}$  perfekt duales Polygon mit 40 Ecken und 76 Flächen. Die innere gelbe Schale wird von allen drei Elementen aufgebaut. Über Verbindungen dieser Art, neue Beschreibungen ihrer chemischen Bindung, generelle Strukturspekte sowie Beziehungen zu Quasikristallen und anderen chemischen Verbindungsklassen berichtet *R. Nesper* auf S. 805 ff.



## Aufsätze

Die vielfältige Koordination von Kupfer in Festkörpern – durch 72 Farbbilder veranschaulicht – hängt unter anderem von seiner Oxidationszahl und kristallchemischen Rolle ab. Nur  $\text{Cu}^{3+}$  zeigt bis auf eine Ausnahme in den Oxocupraten(III) ein einheitliches Bild: Es liegt in quadratisch-planarer Sauerstoffumgebung vor. Typisch (aber nicht zu verallgemeinern) für  $\text{Cu}^+$  in Oxocupraten(I) ist die hantelförmige O-Cu-O-Koordination. Die Oxocuprate(II) schließlich spannen einen weiten Bogen: Ist  $\text{Cu}^{2+}$  mit Sauerstoff Bestandteil des anionischen Teilgitters, so ist es planar koordiniert. Ist  $\text{Cu}^{2+}$  jedoch Kation, wie in den zahlreichen Oxovanadaten, so zeigt es geschlossene Polyeder; diese Verbindungen sollten als Kupferoxometallate bezeichnet werden.

Hk. Müller-Buschbaum \*

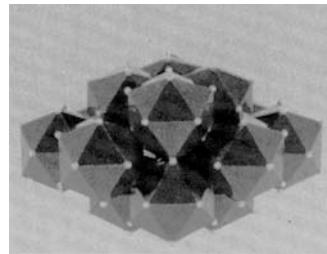
*Angew. Chem.* 103 (1991) 741...761

Zur Kristallchemie von Kupferoxometallaten

**Es geht auch ohne Forschung** – dieses aus dem Blickwinkel des Wissenschaftlers ketzerische Fazit könnte in Anbetracht der technisch ausgereiften Herstellung von Lichtwellenleitern gezogen werden, da diese rein empirisch, d.h. ohne grundlegende Kenntnis der beim Verfahren ablaufenden vielfältigen chemischen Reaktionen, perfektioniert werden konnte. Die Reaktionsgleichungen, beispielsweise Gleichung (a), scheinen auch sehr simpel. Reaktive Zwischenstufen und grundsätzliche Fragen wie die zum schrittweisen Übergang von molekularen Verbindungen zu Feststoffen wecken dann aber doch schnell das Interesse des Forschers.

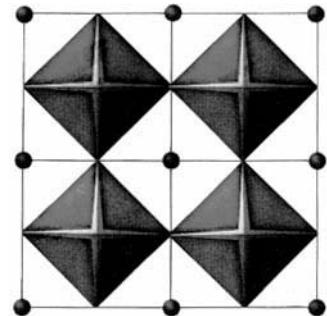


**Auf dem Prinzip sich gegenseitig durchdringender Ikosaeder** basiert die hier vorgestellte Ableitung einer Reihe von Quasikristallstrukturen. Eine auf diese Art erzeugte Struktur ist rechts gezeigt.

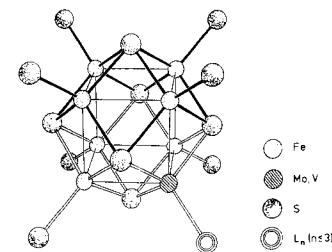


**Von salzartig bis metallisch** reicht das Verhalten von Alkali- und Erdalkalimetallübergangsmetallhydriden, die diskrete anionische Baugruppen des Typs  $[\text{MH}_2]^{n-}$  enthalten. Die leichte Beweglichkeit der Wasserstoffliganden führt zu einem recht ungewöhnlichen Phasenverhalten, das anwendungstechnisch von Nutzen sein könnte. So geht die kubische Hochtemperaturmodifikation von  $\text{K}_3\text{PdH}_3$  (rechts, Pd-Atome der  $[\text{PdH}_2]^{2-}$ -Einheiten und Hydrido-zentrierte K-Oktaeder) unterhalb 500 K in eine tetragonale Form über, in der die K-Oktaeder gegeneinander gekippt sind.

**Durch ihre elektronische und sterische Vielfalt** können einzähnige ( $\text{RS}^\ominus$ ) und zweizähnige ( $^\ominus\text{SRS}^\ominus$ ) Thiolatoliganden eine Vielzahl von Übergangsmetallkomplexen mit unterschiedlichsten Strukturen und Metallen stabilisieren. Große Bedeutung haben diese Komplexe als Modellsysteme für biologisch wichtige Metallzentren mit Schwefelkoordination. So führte ihre Erforschung unter anderem zu dem rechts gezeigten Strukturvorschlag für die Fe-M-S-Zentren der Mo- und V-abhängigen Nitrogenasen.



**Gerichtete Bindungen in metallischen Verbindungen?** Um die große Vielfalt an Strukturen intermetallischer Phasen besser zu verstehen, macht es durchaus Sinn, gerichtete Bindungen auch in solchen Systemen anzunehmen. Der Vergleich z. B. der Strukturen von  $\text{CaAl}_2$  und  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  liefert darüber hinaus Hinweise darauf, daß die Valenzelektronen der intermetallischen Phase eine ähnliche Teilstruktur bilden wie die Anionen im analogen Salz.



M. Binnewies \*, M. Jerzembeck,  
A. Kornick

*Angew. Chem. 103 (1991) 762* ... 770

Chemische Reaktionen bei der Herstellung von Lichtwellenleitern für die optische Datenfernübertragung

S. Andersson \*, S. Lidin, M. Jacob,  
O. Terasaki

*Angew. Chem. 103 (1991) 771* ... 775

Über den quasikristallinen Zustand

W. Bronger \*

*Angew. Chem. 103 (1991) 776* ... 784

Komplexe Übergangsmetallhydride

B. Krebs \*, G. Henkel \*

*Angew. Chem. 103 (1991) 785* ... 804

Übergangsmetallthiolate – von molekularen Fragmenten sulfidischer Festkörper zu Modellen aktiver Zentren in Biomolekülen

R. Nesper \*

*Angew. Chem. 103 (1991) 805* ... 834

Chemische Bindungen – intermetallische Verbindungen

**For the USA and Canada:** ANGEWANDTE CHEMIE (ISSN 0044-8249) is published monthly by VCH Publishers, Inc., 303 N.W. 12th Avenue, Deerfield Beach FL 33442-1788; 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.

## Highlights

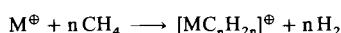
**Die Suche nach den „schweren Brüdern“, den Homologen der in der Metallorganik nahezu ubiquitären Liganden CO und NO, geht unvermindert (und mit Erfolg) weiter. Während die Komplexstabilisierung von SiO immer noch aussteht, gelang *O. J. Scherer* et al. mit der Synthese von  $[(\text{Cp}'\text{Ni})_2\text{W}(\text{CO})_4(\text{PO})_2]$  ( $\text{Cp}' = \eta^5\text{-C}_5\text{iPr}_4\text{H}$ ) der Einstieg in die Verbindungsklasse der PO-Komplexe (siehe auch Zuschrift auf S. 861). Sieht man PO im Kontext seiner nächsten Verwandten, dann darf man auf eine reichhaltige Folgechemie gespannt sein.**

W. A. Herrmann \*

*Angew. Chem. 103* (1991) **835** ... 836

Zwischen Sternen und Metallen: Phosphormonoxid, PO

Als „the search of the chemists' Holy Grail“ bezeichnete *D. H. R. Barton* einmal die Versuche zur Funktionalisierung von Alkanen. Die gezielte Umwandlung von Methan in „wertvollere“ Produkte ist von großem wirtschaftlichem Interesse, aber auch eine wissenschaftliche Herausforderung, denn bis heute sind noch längst nicht alle Aspekte der Methan-Aktivierung geklärt. So machten *Irikura* und *Beauchamp* kürzlich die wichtige Beobachtung, daß der Dehydrierung von Methan durch einige Metalle langsame Ligandenkondensationen folgen, bei denen mehrere  $\text{CH}_2$ -Einheiten verknüpft werden [Gl. (a)], d. h. die  $\text{CH}_2$ -Kupplung muß nicht an mehreren Metallatomen erfolgen.



(a)

Auf einem Mikroskopie-Deckplättchen gelingen durch eine Kombination von Festphasensynthese und Photolithographie bis zu 250 000 verschiedene gezielte Synthesen. Bei dem von *Fodor* et al. für die Oligopeptid- und -nucleotidsynthese beschriebenen Verfahren werden photolabile Schutzgruppen der auf der Glasplatte fixierten Fragmente durch Bestrahlung durch eine Maske selektiv entfernt, so daß die anschließenden Kupplungsreaktionen an ganz genau definierten Stellen ablaufen und damit eng benachbart unterschiedliche Peptid- oder Nucleotidsequenzen schnell synthetisiert werden können.

G. von Kiedrowski \*

*Angew. Chem. 103* (1991) **839** ... 840

Lichtgesteuerte Parallelsynthese von bis zu 250 000 verschiedenen Oligopeptiden und Oligonucleotiden

## Zuschriften

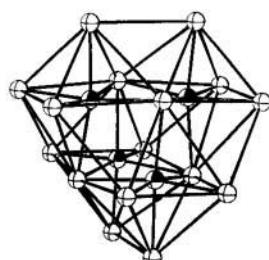
Eine ideale Modellsubstanz für das Studium von Halbleiter/Metall-Übergängen ist der neue Festkörper  $\text{Ag}_{25}\text{Bi}_3\text{O}_{18}$ , der sich durch eine bisher einzigartige Struktureigenschaft auszeichnet: Unter Normaldruck klar zuzuordnendes  $\text{Bi}^{\text{III}}$  (neben  $\text{Bi}^{\text{V}}$ ) läßt sich möglicherweise durch Anwendung von Druck unter Delokalisierung des freien Elektronenpaares reversibel in  $\text{Bi}^{\text{V}}$  überführen. Erkenntnisse aus dem Studium dieser Verbindung sollten auch für das Verständnis von Supraleitung auf Bismutoxid-Basis von Bedeutung sein.

M. Bortz, M. Jansen \*

*Angew. Chem. 103* (1991) **841** ... 842

$\text{Ag}_{25}\text{Bi}_3\text{O}_{18}$ , eine potentiell valenzinstabile  $\text{Bi}^{\text{III}}/\text{Bi}^{\text{V}}$ -Verbindung

Sechzehn Yttriumatome um ein Rutheniumtetraeder – dies ist eine Möglichkeit, die Struktur des Metallgerüsts von  $[\text{Y}_{16}(\text{Ru}_4\text{I}_{20})]$  zu beschreiben. Dieser ungewöhnliche Polycluster (rechts) ist durch Iodatome koordiniert und über diese mit acht weiteren Polyclustern zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpft.



M. W. Payne, M. Ebihara, J. D. Corbett \*

*Angew. Chem. 103* (1991) **842** ... 844

Ein neuartiges Oligomer aus kondensierten Metallatomclustern in  $\text{Y}_4\text{Ru}_4\text{I}_5$

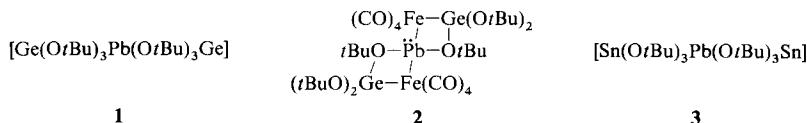
Als reguläres quadratisches Antiprisma läßt sich die Struktur von  $\text{IF}_8^\ominus$  beschreiben; damit entspricht sie der von  $\text{XeF}_8^{2\ominus}$ . Dies zeigt, daß sich das zusätzliche Elektronenpaar in  $\text{XeF}_8^{2\ominus}$  in einem stereochemisch nicht wirksamen Orbital befinden muß. Das Gegenion  $\text{NO}^\oplus(\text{NOF})_2$  ist ein Polymer, in dem das ladingstragende N-Atom quadratisch-pyramidal von einem O- und vier F-Atomen umgeben ist.

A.-R. Mahjoub, K. Seppelt \*

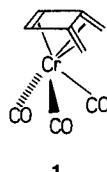
*Angew. Chem. 103* (1991) **844** ... 845

Die Struktur von  $\text{IF}_8^\ominus$

**Die stereochemische Wirksamkeit des freien Elektronenpaares am Pb-Atom von 1 wird drastisch erhöht, wenn an die Ge-Atome Fe(CO)<sub>4</sub>-Einheiten unter Bildung von 2 angelagert werden. In 3 ist die in 1 vorliegende Verklammerung des Pb-Atoms durch drei *tert*-Butoxygruppen gelöst und durch eine chelatartige Koordination über ein O- und ein Fe-Atom ersetzt. Im Gegensatz dazu bleibt die Koordinationsphäre des Pb-Atoms in 2 bei der Bildung des analogen Fe(CO)<sub>4</sub>-Adduks intakt.**



**Alle sechs C-Atome** von Dimethylencyclobuten sind im Titelkomplex  $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)(\text{CO})_3]$  an das Metallatom koordiniert. Damit konnte nach  $[(\text{Fulven})\text{Cr}(\text{CO})_3]$  ein zweites Isomer vom lange bekannten  $[(\text{Benzol})\text{Cr}(\text{CO})_3]$  synthetisiert werden. **1** reagiert mit Trimethylphosphoran nicht unter Addition an eine Doppelbindung des 3,4-Dimethylencyclobuten-Liganden, sondern unter Liganden-austausch.



**Einfacher geht's fast nicht mehr** – dies bezieht sich jedoch eher auf die Struktur der Titelverbindung als auf die experimentellen Bedingungen, unter denen sie hergestellt wurde. Dieser Prototyp für Komplexe mit side-on gebundem  $\text{H}_2$ -Liganden entsteht bei der Cokondensation von monomerem  $\text{CuCl}$  mit  $\text{H}_2$  in einer Argonmatrix und kann IR-spektroskopisch eindeutig charakterisiert werden. Auch ab-initio-Rechnungen, die an solch einfachen Systemen das Experiment ja schon fast ersetzen können, favorisieren eindeutig die Side-on-Koordination des  $\text{H}_2$ -Liganden und ergeben für dessen Anlagerung die erstaunlich hohe Bildungsenergie von  $93 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

M. Veith\*, J. Hans

*Angew. Chem. 103 (1991) 845...847*

Unterschiedliches Reaktionsverhalten von Bleibis(*tri-tert*-butoxygermanat) und -stannat gegenüber Nonacarbonyldieiser

D. Rau, U. Behrens\*

*Angew. Chem. 103 (1991) 847...848*

Tricarbonyl- $\eta^6$ -(3,4-dimethylencyclobuten)chrom(0), ein zweites Isomer von  $[(\text{Benzol})\text{Cr}(\text{CO})_3]$

**Nein lautet die Antwort auf die Titelfrage** nach Meinung der Autoren. Denn nicht die geringen Elektronegativitätsunterschiede zwischen Phosphor und Arsen, sondern die Verminderung von Gerüstspannungen scheint wesentlich dafür zu sein, welche Positionen des  $\text{P}_7^{3\ominus}$ -Gerüsts durch As-Atome besetzt werden. Ab-initio-Rechnungen an den  $[\text{P}_{7-x}\text{As}_x]^{3\ominus}$ -Systemen mit  $x = 0,1,2,3,7$  zeigen, daß die Energieunterschiede zwischen den Isomeren nur ca. 10% der Aktivierungsenergie für die Valenztautomerisierung betragen, so daß bei der Valenzfluktuation kein Isomer bevorzugt sein sollte.

H. S. Plitt, M. R. Bär, R. Ahlrichs\*, H. Schnöckel\*

*Angew. Chem. 103 (1991) 848...850*

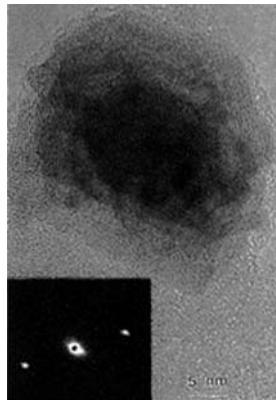
$[\text{Cu}(\eta^2\text{-H}_2)\text{Cl}]$ , eine Modellverbindung für  $\text{H}_2$ -Komplexe; IR-spektroskopischer Nachweis und ab-initio-Rechnungen

A. Burkhardt, W. Höhne\*, U. Wedig

*Angew. Chem. 103 (1991) 850...852*

Bestimmen ausschließlich Partialadditionen die relative Stabilität der isomeren Hepta(hetero)tricyclan-Anionen  $[\text{P}_{7-x}\text{As}_x]^{3\ominus}$ ?

**Goldkolloide können mit Platin- und Palladiumschalen umhüllt werden**, wenn man sie in Wasser zu einer Lösung von  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  bzw.  $\text{H}_2\text{PdCl}_4$  und  $\text{H}_3\text{NOHCl}$  gibt und die so erzeugten Partikel mit  $p\text{-H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$  stabilisiert. Im System Au/Pt liegen heterogene Agglomerate vor, im System Au/Pd dagegen sind die Agglomerate homogen und enthalten eine wohlgeordnete Schale aus Pd-Atomen, wie die elektronenmikroskopische Aufnahme (Bild rechts) und das optische Diffraktogramm (Einschub) zeigen. Derartige Studien sind für die Aufklärung des Mechanismus der Legierungsbildung und für ein besseres Verständnis der heterogenen Katalyse relevant.

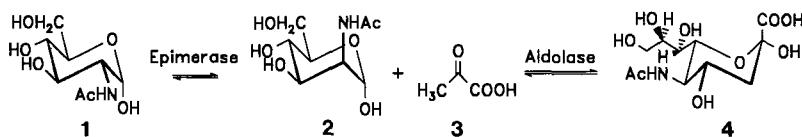


G. Schmid\*, A. Lehnert, J.-O. Malm, J.-O. Bovin

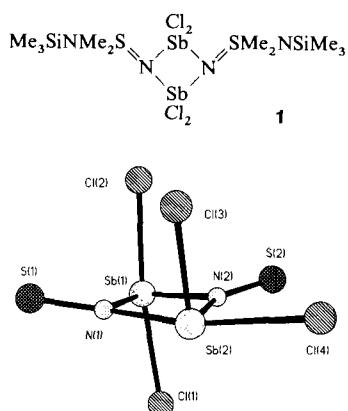
*Angew. Chem. 103 (1991) 852...854*

Charakterisierung ligandstabilisierter Bimetall-Kolloide durch hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie und energiedispersive Röntgenmikroanalyse

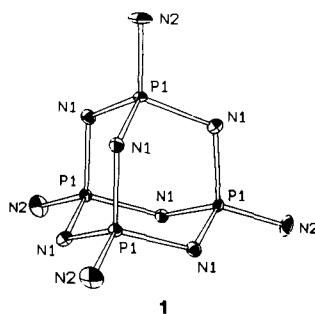
**Die Verwendung von *N*-Acetylglucosamin-2-Epimerase aus Schweinenieren zusammen mit *N*-Acetylneuraminsäure-Aldolase führt zu einem besonders einfachen und effektiven Verfahren zur Herstellung von *N*-Acetylneuraminsäure **4** aus *N*-Acetylglucosamin **1** und Brenztraubensäure **3**. Beide Enzyme, homogen gelöst im Enzym-Membranreaktor, katalysieren im kontinuierlichen Prozeß die Synthese von *N*-Acetylneuraminsäure **4** (über **2**) mit einer Raum-Zeit-Ausbeute von 109 g L<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup>.**



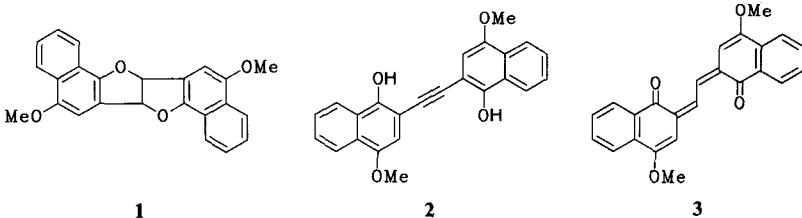
**Unterschiedlich lange Sb-N- und Sb-Cl-Abstände trotz chemisch äquivalenter Sb-Atome** liegen in der Vierringverbindung **1** vor (Strukturbild ohne Schwefelsubstituenten). Dies wird verständlich, wenn man beiden Sb-Atomen pseudo-trigonal-bipyramidale Koordinationssphären zuordnet: im Falle von Sb(1) befinden sich die N-Atome in äquatorialen und die Cl-Atome in axialen Positionen, im Falle von Sb(2) dagegen sind ein N- und ein Cl-Atom axial, die anderen äquatorial angeordnet.



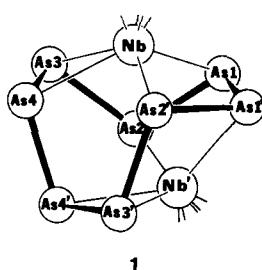
**Das Stickstoff-Analogon zum molekularen  $P_4O_{10}$**  ist in  $Li_{10}P_4N_{10}$  als neues  $P_4N_{10}^{10-}$ -Ion **1** enthalten. Die Packung der komplexen Baueinheiten im Festkörper ist hier wesentlich dichter als im Phosphor(v)-oxid, was auf das Vorliegen einer ionischen Struktur, die sich erstaunlicherweise von kubischem  $As_4O_6$  ableitet, zurückzuführen ist. Die Titelverbindung kann durch Festkörperreaktion der binären Nitride hergestellt werden.



**Das photochrome Dinaphthofurofuran **1**** geht eine baseninduzierte Ringöffnung zu **2** ein, das im Licht augenblicklich in das tiefblaue dimere Chinonmethid **3** übergeht. Dieses ist zugleich das Photoprodukt von **1** und kann thermisch und photochemisch zu diesem zurückreagieren.



**Das Arsen-Analogon des Cyclooctatetraens, *cyclo*-As<sub>8</sub>,** lässt sich als gewellter, stark verzerrter Achtring im Niobkomplex **1** – die Nb-Atome tragen noch je einen 1,3-Di-*tert*-butylcyclopentadienyl-Liganden – stabilisieren. **1** reagiert mit [Cr(CO)<sub>5</sub>(thf)] zu einem Nb<sub>2</sub>Cr-Dreikernkomplex.



U. Kragl, D. Gygax, O. Ghisalba, C. Wandrey \*

Angew. Chem. 103 (1991) 854...855

Enzymatische zweistufige Synthese von *N*-Acetylneuraminsäure im Enzym-Membranreaktor

H. W. Roesky \*, K. Hübner, M. Noltemeyer, M. Schäfer

Angew. Chem. 103 (1991) 856...857

Synthese und Struktur eines  $N_2Sb_2$ -Rings mit unterschiedlich koordinierten Antimonatomen

W. Schnick \*, U. Berger

Angew. Chem. 103 (1991) 857...858

$Li_{10}P_4N_{10}$  – ein Lithium-phosphor(v)-nitrid mit dem neuen komplexen Anion  $P_4N_{10}^{10-}$

A. J. Schmidt, H. Laatsch \*, M. Noltemeyer

Angew. Chem. 103 (1991) 858...860

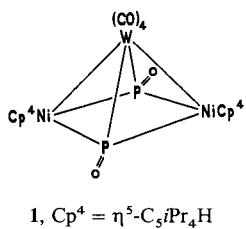
2,2'-(Ethindiyi)bis(4-alkoxy-1-naphthole) und Dinaphthofuro[3,2-*b*]furane – Substanzen mit ungewöhnlicher Photoreaktivität und photochromem Verhalten

O. J. Scherer \*, R. Winter, G. Heckmann, G. Wolmershäuser

Angew. Chem. 103 (1991) 860...861

*cyclo*-As<sub>8</sub> als Komplexligand

Das wahrscheinlich häufigste phosphorhaltige Molekül in interstellaren Wolken, PO, konnte jetzt erstmals als Ligand in dem Ni<sub>2</sub>W-Komplex **1** erzeugt werden, und zwar durch Oxidation des Diphosphatrimetalla-Clusters  $\{[\text{Cp}^*\text{Ni}]_2\{(\text{OC})_4\text{W}\}\text{P}_2\}$  mit Bis(trimethylsilyl)peroxid. Als „schwerer Bruder“ von NO (siehe auch Highlight auf S. 835) lässt auch PO eine interessante Komplexchemie erwarten.

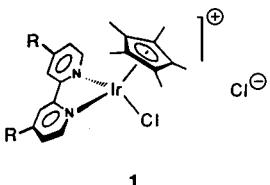


O. J. Scherer\*, J. Braun, P. Walther,  
G. Heckmann, G. Wolmershäuser

Angew. Chem. 103 (1991) 861...863

## Phosphormonoxid (PO) als Komplexligand

**Hohe Effizienz und extrem milde Bedingungen** kennzeichnen den ersten photochemischen Wassergasprozeß, der durch Ir-Komplexe des Typs 1 katalysiert wird. Substituiert man in 4,4'-Position des Bipyridinliganden mit elektronenziehenden Gruppen, nimmt die katalytische Aktivität deutlich zu, da die Aktivierungsenergie des geschwindigkeitsbestimmenden Schritts halbiert wird.

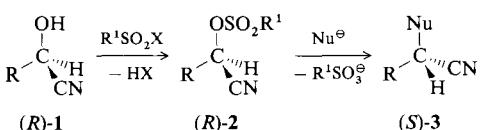


R. Ziessel

Angew. Chem. 103 (1991) 863...866

# Photokatalyse des Wassergasprozesses in homogener Phase unter Normalbedingungen durch kationische Iridium(III)-Komplexe

**Die Sulfonylierung von (R)-Cyanhydrinen (R)-1 zu (R)-2 verläuft racemisierungs frei. Die Umsetzung von (R)-2 mit Nucleophilen liefert – ebenfalls racemisierungs frei – unter Konfigurationsumkehr Cyanhydrine (S)-3 (Nu = OAc, N<sub>3</sub>, N-Pthaloyl), die als Synthesewischenstufen interessant sind.**

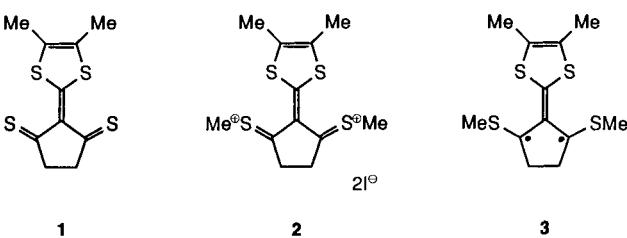


F. Effenberger\*, U. Stelzer

Angew. Chem. 103 (1991) 866...867

## Darstellung und stereoselektive Reaktionen von $(R)$ - $\alpha$ -Sulfonyloxynitrilen

**Auf dem Weg zu organischen Ferromagneten** und neuen leitfähigen Materialien ist man mit der Synthese der Schwefelverbindungen **1** vorangekommen. **1** lässt sich leicht zum Dikation-Salz **2**-I<sub>2</sub> methylieren, das elektrochemisch in zwei reversiblen Einelektronen-Reduktionen zum Diradikal **3** reduziert werden kann.

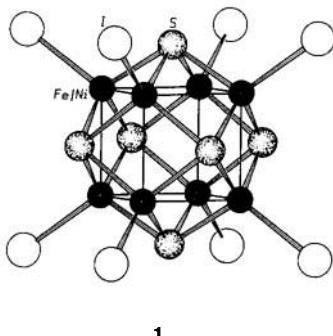


M. R. Bryce\*, M. A. Coffin,  
M. B. Hursthouse, M. Mazid

Angew. Chem. 103 (1991) 867...869

## Ein Tetrathiotrimethylenmethan-Derivat

Ein  $\text{Fe}_3\text{Ni}_5$ -Würfel, dessen Flächen von je einem S-Atom überdacht sind, liegt in  $[\text{Fe}_3\text{Ni}_5\text{S}_6\text{I}_8]^{4-}$  1 vor, das spontan aus dem sechskernigen Clusteranion  $[\text{Fe}_6\text{S}_6\text{I}_6]^{2-}$  und  $[\text{NiI}_4]^{2-}$  entsteht. Die große Bildungstendenz von 1 ist in Einklang mit den Ergebnissen von Modellrechnungen an  $\text{M}_8\text{S}_6$ -Clustern. Diese sollen dann besonders stabil sein, wenn sie, wie hier, 110 Gerüstelektronen aufweisen.

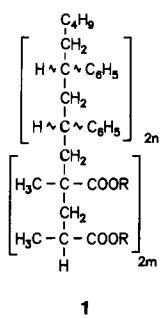


W. Saak, S. Pohl \*

Angew. Chem. 103 (1991) 869...870

## Spontane Bildung eines achtkernigen Eisen-Nickel-Clusters durch Reaktion von $[\text{Fe}_6\text{S}_6\text{I}_6]^{2-}$ mit $[\text{NiI}_4]^{2-}$

**Auch ein großer Unterschied der Kettenenden** in isotaktischen Polymeren reicht nicht aus, um eine nennenswerte optische Aktivität aufgrund der Konfiguration der Hauptkette hervorzurufen. Dies gelingt erst durch Einbau in eine chirale Überstruktur. So wird die optische Drehung des Blockcopolymers 1 ( $R = \text{CH}_3$ ) durch „Komplexierung“ an ein achirales, syndiotaktisches Polymethylmethacrylat um den Faktor 10 erhöht. Diese Methode ist daher auch zum Nachweis helicaler Konformationen in Lösung geeignet.

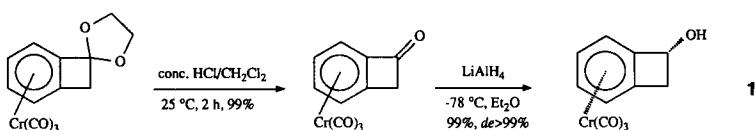


G. Wulff\*, J. Petzoldt

Angew. Chem. 103 (1991) 870...871

## Optisch aktive „Stereokomplexe“ von Hauptketten-chiralen isotaktischen Polymethylmethacrylaten

**Schon zwischen –78 und 0°C** isomerisiert das aus **1** und *n*-Butyllithium erhaltliche Alkoholat zu einem *ortho*-Chinodimethan-Komplex der mit gängigen Dienophilen wie Dimethylfumarat in guten Ausbeuten und hoher Stereoselektivität als [4 + 2]-Cycloaddukt abgefangen werden kann. **1** ist nach der unten skizzierten Reaktionssequenz zugänglich.

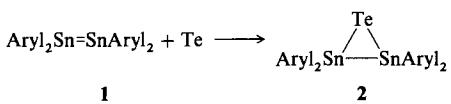


H. G. Wey, H. Butenschön\*

Angew. Chem. 103 (1991) 871...873

## Vierringöffnung eines Cyclobutabenzenol-komplexes unter sehr milden Bedingungen

**Ein reaktives Sn—Sn-Mehrachbindungssystem** liegt im Distanen 1 vor, wie die glatte Reaktion mit Tellur unter Bildung des  $\text{Sn}_2\text{Te}$ -Dreirings von 2 zeigt. 1 entsteht durch Thermolyse des entsprechend substituierten Cyclotristannans, für das in der Umsetzung der Arylgrignard-Verbindung mit Zinn(II)-chlorid eine bemerkenswert einfache und ergiebige Herstellungsmethode gefunden wurde. Aryl = 2,4,6-*i*Pr<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>.

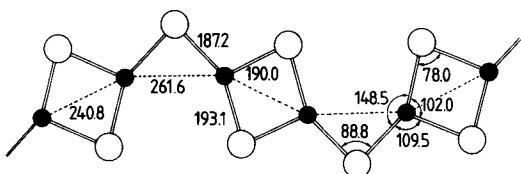


A. Schäfer, M. Weidenbruch\*, W. Saak,  
S. Pohl\*, H. Marsmann

Angew. Chem. 103 (1991) 873...874

## Ein Telluradistanniran und ein 1,3-Diteluradistannetan durch schrittweise Tellur-addition an ein Distannen

**Eine enge strukturelle Verwandtschaft zum formal isoelektronischen  $\text{B}_2\text{S}_3$**  zeichnet den polymeren Anionenverband der Titelverbindungen aus. Dieser besteht aus  $\text{Fe}_2\text{N}_2$ -Ringen, die über gemeinsame exocyclische N-Atome zu Ketten verknüpft sind und in denen die  $\text{Fe}^{II}$ -Zentren verzerrt trigonal-planar koordiniert sind (Strukturbild unten;  $\bullet = \text{Fe}$ ,  $\circ = \text{N}$ ).



P. Höhn, S. Haag, W. Milius, R. Kniep\*

Angew. Chem. 103 (1991) 874...875

## Sr<sub>2</sub>Li[Fe<sub>2</sub>N<sub>3</sub>] und Ba<sub>2</sub>Li[Fe<sub>2</sub>N<sub>3</sub>]: Isotype Nitridoferrate(II) mit $_{\infty}^1[(FeN_{3/2})_2]^{5\Theta^-}$ -Anionen

**Trotz des gleichen Angebots an negativer Ladung** können phenylsubstituierte Allylanionen unterschiedlich vom Gegenion koordiniert sein. So ist in **1** das pmdta-koordinierte  $\text{Na}^+$ -Ion (pmdta = Pentamethyldiethylentriamin)  $\eta^3$  an das Allylsystem gebunden, in **2** dagegen  $\eta^6$  an den Phenylring. Offensichtlich weist die Energiehyperfläche für die Verschiebung des  $\text{Na}^+$ -Ions über das planare Carbanion in **2** keine größeren Energiebarrieren auf, und aus sterischen Gründen vermeidet das pmdta-koordinierte  $\text{Na}^+$  den Kontakt mit dem Allylsystem der Cyclohexenyleinheit.

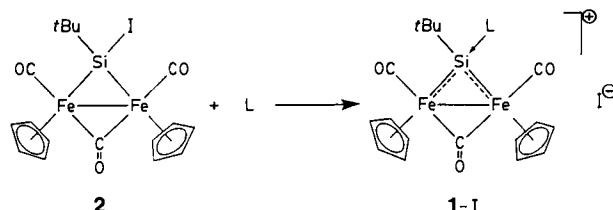


S. Corbelin, J. Kopf, N. P. Lorenzen,  
E. Weiss \*

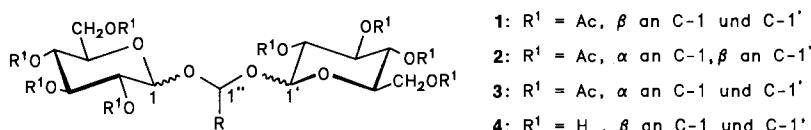
Angew. Chem. 103 (1991) 875...877

## Phenylallylnatrium-Verbindungen mit $\eta^3$ -Allyl- oder $\eta^6$ -Phenyl-Koordination

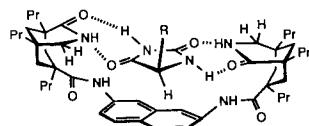
Um eine Strukturvariante reicher ist die noch junge Verbindungsklasse metallkoordinierter niedervalenter Siliciumverbindungen. Der donorstabilisierte kationische Silantriykomplex **1** entsteht durch Austausch des Iodatoms an der Silandiybrücke von **2** gegen *N*-Methylimidazol (*L*). Der Fe-Si-Abstand ist kürzer als in Komplexen des Typs **2** und weist der Fe-Si-Bindung eindeutig Mehrfachbindungscharakter zu.



Zwei Moleküle eines Zuckers und ein Molekül eines Aldehyds in einer Triacetalstruktur miteinander verknüpft, dies verbirgt sich hinter dem Namen Acetal- $\beta,\beta$ -diglucosid. Diese neuartigen Verbindungen **1-4** lassen sich stereoselektiv durch Umsetzung eines Trimethylsilyl-2,3,4,6-tetra-*O*-acetal- $\beta$ - oder - $\alpha$ -D-glycosids mit einem Aldehyd in Gegenwart katalytischer Mengen Trimethylsilyl-trifluormethansulfonat unter Retention am anomeren Zentrum des Zuckerderivats synthetisieren ( $R = \text{CH}_3, n\text{-C}_5\text{H}_{11}, \text{CH}(\text{CH}_3)_2, \text{C}(\text{CH}_3)_3, (\text{CH}_2)_2\text{Ph}, \text{Ph}$ ).

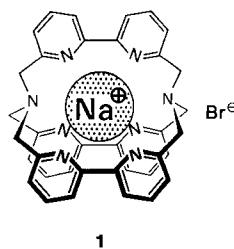


Bis zu vier Wasserstoffbrückenbindungen sind für die Komplexierung von Hydantoinen durch 2,7-Naphthyl-verbrückte Dilactame verantwortlich, wie das Strukturmodell rechts zeigt. Die L-Hydantoin (R kann z. B.  $\text{CH}_2\text{Ph}$  und  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  sein) binden bevorzugt ( $\Delta\Delta G = -0.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) das (-)-Enantiomer des Rezeptors. Analog läßt sich auch L-Hydroororotsäuremethylester enantioselektiv komplexieren. Die Bindung von Di-peptiden, die wesentlich flexibler sind, mit verwandten Rezeptoren ist weniger selektiv.



Tatsächlich elektrochemisch oxidierbar, und zwar bei etwa 4.7 V, scheinen die Alkalimetall-Ionen  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$  und  $\text{Cs}^+$  in flüssigem Schwefeldioxid zu sein. Dies ergaben Studien mit ihren  $\text{AsF}_6^-$ - und  $\text{PF}_6^-$ -Salzen, bei denen andere Quellen für die gemessenen Oxidationswellen ausgeschlossen werden konnten. Die früher von Seppelt et al. beschriebene Oxidation von  $\text{Cs}^+$  in Acetonitril konnte jedoch nicht reproduziert werden. Verwunderlich bleibt auch jetzt noch, daß alle vier untersuchten Alkalimetall-Ionen beim gleichen Potential oxidiert werden.

Tief blaurote Kristalle entstehen bei der Elektrokristallisation des Salzes **1**. Die Strukturanalyse ergab, daß es sich um eine anionenfreie Verbindung handelt, bei der das ungepaarte Elektron an einer der bpy-Einheiten lokalisiert ist. Sie sollte daher als  $[\text{Na}^+ \subset (\text{bpy}^\ominus)(\text{bpy})_2]^+$  formuliert werden und ist das erste Beispiel eines molekularen „Elements“ der Cryptatium genannten Familie.



Y. Kawano, H. Tobita, H. Ogino \*

Angew. Chem. 103 (1991) 877 ... 878

$[\text{Cp}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_3\text{-}\mu\text{-Si}t\text{Bu} \cdot \text{NMI}]I$ , der erste Silantriyldieisenkomplex

L. F. Tietze \*, M. Beller

Angew. Chem. 103 (1991) 878 ... 880

Stereoselektive Synthese von Acetal- $\beta,\beta$ -diglucosiden, einer neuen Klasse von Glycosiden und chiraler Acetale

M. Famulok, K.-S. Jeong,  
G. Deslongchamps, J. Rebek, Jr. \*

Angew. Chem. 103 (1991) 880 ... 882

Enantioselektive Komplexierung flexibler und starrer Substrate durch molekulare Erkennung

C. J. Jhoulet, A. J. Bard \*

Angew. Chem. 103 (1991) 882 ... 884

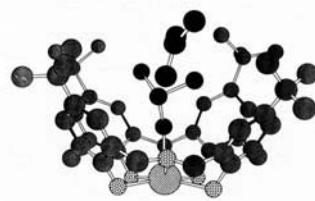
Über die elektrochemische Oxidation von  $\text{Cs}^+$  und anderen Alkalimetall-Ionen in flüssigem Schwefeldioxid und in Acetonitril

L. Echegoyen, A. DeCian, J. Fischer,  
J.-M. Lehn \*

Angew. Chem. 103 (1991) 884 ... 886

Cryptatium: eine Verbindung vom Typ „Expandiertes Atom“/Radikalionenpaar, erhalten durch elektroreduktive Kristallisation von Natrium-tris(bipyridyl)cryptat

Als **Minimalmodell für Enzyme** kann der dimeren Titelkomplex betrachtet werden; die Struktur einer Dimerenhälfte ist rechts abgebildet. Ein Eu<sup>III</sup>-Ion (schräffiert) wird im „Boden“ des Calixarens von fünf O-Atomen (gepunktet) koordiniert. Zusätzlich ist ein Dimethylsulfoxid-Molekül an das Eu<sup>III</sup>-Zentrum gebunden und ein Aceton-Molekül mit eingeschlossen. Der Gedanke an aktives Zentrum, Substrat und Cosubstrat bei Enzymreaktionen liegt nahe.

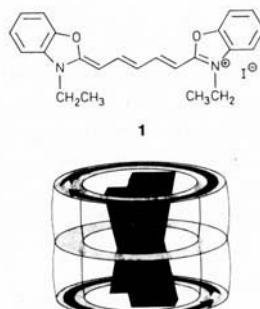


Z. Asfari, J. M. Harrowfield\*,  
M. I. Ogden, J. Vicens, A. H. White

Angew. Chem. 103 (1991) 887...889

Dreifacher Einschluß durch ein Calixaren: Struktur des Europium(III)-Komplexes von Bis(homooxa)-*p*-tert-butylcalix[4]aren

Als ein **verdrillter Sandwichkomplex** lässt sich das Dimer des Cyaninfarbstoffs **1** beschreiben, wenn es in den Hohlraum von zwei  $\gamma$ -Cyclodextrinmolekülen eingelagert ist (rechts unten schematisch gezeigt). Ursache der Verdrillung ist die chirale Wechselwirkung zwischen Wirt und Gast, die durch eine bevorzugte Kopf-Kopf-Verknüpfung der beiden Hälften des Wirts synergistisch verstärkt wird.

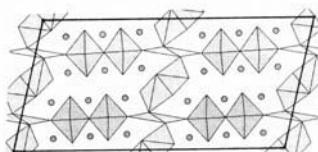


V. Buss\*

Angew. Chem. 103 (1991) 889...890

Circulardichroismus eines chiralen Cyaninfarbstoffdimers in  $\gamma$ -Cyclodextrin

**La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>-Schichten mit der Breite von zwei Cu-O-Oktaedern**, eckenverknüpft mit den Cu-O-Polyedern der trennenden „Wände“, kennzeichnen die Struktur der neuen La-Cu-O-Phase La<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, die bei 1075–1100 °C stabil ist. Dieser Aufbau führt zum Postulat einer homologen Reihe La<sub>2n+2</sub>Cu<sub>n+4</sub>O<sub>4n+7</sub>, von der neben La<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (n = 2) bereits La<sub>8</sub>Cu<sub>7</sub>O<sub>19</sub> (n = 3) hergestellt und strukturell charakterisiert werden konnte.

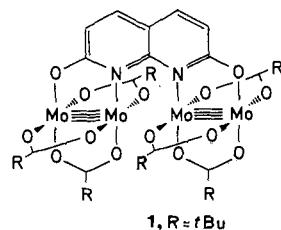


R. Norrestam\*, M. Nygren, J.-O. Bovin

Angew. Chem. 103 (1991) 891...893

Neuen Zwischenphasen der Zusammensetzung La<sub>2n+2</sub>Cu<sub>n+4</sub>O<sub>4n+7</sub> im La-Cu-O-System; Kristallstruktur und thermische Stabilität von La<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Alternierend große und kleine Mo-Mo-Abstände kennzeichnen **1**, das deshalb als Dimer aus zwei Mo≡Mo-Systemen formuliert werden kann. Die Elektronenwechselwirkung zwischen den Mo<sub>2</sub>-Einheiten über den Naphthyridinliganden führt dazu, daß die beiden Schritte der elektrochemischen Oxidation von **1** 373 mV getrennt sind, während ihr Abstand im analogen Anthracencarboxylatokomplex nur ca. 100 mV beträgt.

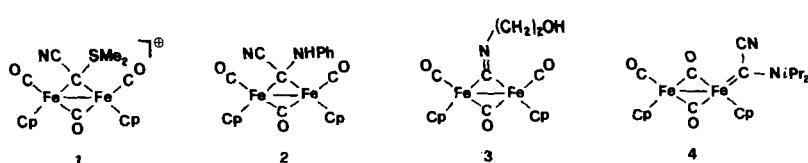


R. H. Cayton, M. H. Chisholm\*,  
J. C. Huffman, E. B. Lobkovsky

Angew. Chem. 103 (1991) 893...894

1,8-Naphthyridinyl-2,7-dioxido-verbrückte Mo-Mo-Vierfachbindungssysteme; Modellsubstanzen für lineare kettensteife Polymere  $\left\{ M^nM \sim \sim M^nM \right\}_x$

Von hohem präparativem Wert ist das **Sulfonium-Ion 1**, das als Ausgangsmaterial für eine Vielzahl weiterer Komplexe wie **2–4** dienen kann. Die außergewöhnliche Reaktivität von **1** ist im elektrophilen Charakter des Kohlenstoffatoms der verbrückenden C(CN)(SMe<sub>2</sub>)-Einheit begründet.

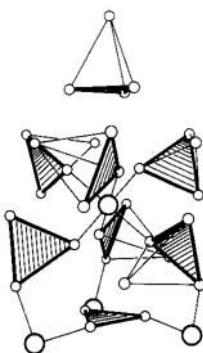


V. G. Albano, S. Bordini, D. Braga,  
L. Busetto\*, A. Palazzi, V. Zanotti

Angew. Chem. 103 (1991) 895...897

Zweikernige Cyanalkylen-Eisenkomplexe

Weder um  $\text{In}_3\text{Cl}_4$  noch um  $\text{In}_4\text{Cl}_5$  handelt es sich bei einer Phase, auf deren Existenz schon früher aus thermoanalytischen Befunden geschlossen worden war. Es ist vielmehr  $\text{In}_7\text{Cl}_9$ , das aus  $\text{InCl}/\text{InCl}_3$ -Gemengen durch 14tägiges Sintern bei  $220-250^\circ\text{C}$  hergestellt werden kann. Die Struktur dieser Verbindung (ein Ausschnitt ist rechts gezeigt, In: kleine Kreise, Cl: große Kreise) weist interessante kristallchemische Bezüge zu der von  $\alpha$ - $\text{InCl}$  auf und ist wichtig im Zusammenhang mit der Diskussion über die stereochemische Aktivität von Kationen mit  $\text{ns}^2$ -Konfiguration.



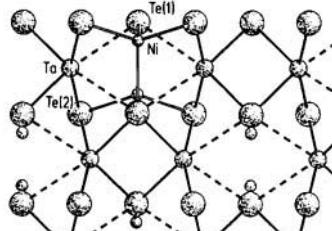
H. P. Beck \*, D. Wilhelm

Angew. Chem. 103 (1991) 897...898

$\text{In}_7\text{Cl}_9$  – eine neue „alte“ Verbindung im System In-Cl

**Wird es eine Wirt-Gast-Chemie bei Fullerenen geben?** Ja, aber wohl nicht so leicht, wie man es in der Euphorie der ersten Wochen der präparativen Fullerenchemie erhoffte. Während der Einbau von Metallatomen, über den schon vor einigen Jahren berichtet wurde, nach wie vor umstritten ist, gelang jetzt der zweifelsfreie Nachweis des Einbaus von  ${}^3\text{He}$  und  ${}^4\text{He}$  in die Radikalkationen von  $\text{C}_{60}^{\cdot+}$  und  $\text{C}_{70}^{\cdot+}$ . In einem Viersektoren-Massenspektrometer wurden  $\text{C}_{60}^{\cdot+}$ - und  $\text{C}_{70}^{\cdot+}$ -Ionen mit  $\text{H}_2^-$ ,  $\text{D}_2^-$ ,  $\text{Ar}^-$ ,  $\text{SF}_6^-$  und  $\text{He}$ -Stoßgasen zur Reaktion gebracht, aber nur mit Helium gelang der Einbau, was mit den Ergebnissen erster Rechnungen in Einklang ist.

**Keine Einlagerung zwischen die  $\text{TaTe}_2$ -Schichten**, sondern die Besetzung eines Teils der Tetraederlücken innerhalb der Schichten durch Ni tritt bei der Synthese von  $\text{Ta}_2\text{Ni}_2\text{Te}_4$  (rechts) und  $\text{Ta}_2\text{Ni}_3\text{Te}_5$  auf. Quantenchemische Rechnungen bestätigen die Bedeutung von Ta-Ta- und Ta-Ni-Wechselwirkungen in diesen Systemen. Die Clusterbildung in Schichtverbindungen lässt sich also auf die große Affinität zwischen elektronenarmen und elektronenreichen Metallen zurückführen.



T. Weiske, D. K. Böhme, J. Hrušák, W. Krätschmer, H. Schwarz\*

Angew. Chem. 103 (1991) 898...900

Endohedrale Clusterverbindungen: Einbau von Helium in  $\text{C}_{60}^{\cdot+}$ - und  $\text{C}_{70}^{\cdot+}$ -Fullerene durch Kollisionsexperimente

W. Tremel \*

Angew. Chem. 103 (1991) 900...903

Isolierte und kondensierte  $\text{Ta}_2\text{Ni}_2$ -Cluster in den Schichttelluriden  $\text{Ta}_2\text{Ni}_2\text{Te}_4$  und  $\text{Ta}_2\text{Ni}_3\text{Te}_5$

\* Korrespondenzautor

## Neue Bücher

**Sonochemistry: The Uses of Ultrasound in Chemistry**  
T. J. Mason

P. Boudjouk  
Angew. Chem. 103 (1991) 903

**Ultrasound in Chemistry**  
S. V. Ley, C. M. Low

G. Tölg  
Angew. Chem. 103 (1991) 904

**Atomic Spectroscopy**  
J. W. Robinson

A. G. Griesbeck  
Angew. Chem. 103 (1991) 905

**Dienes in the Diels-Alder Reaction**  
F. Fringuelli, A. Taticchi

J. Maier  
Angew. Chem. 103 (1991) 905

**Solid State Ionics**  
T. Kudo, K. Fueki

## Berichtigung

906

## Autorenregister und Konkordanz A-236

## Bezugsquellen A-247

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