

ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

103 (1991) 7

Das Titelbild zeigt die schalenförmig strukturierte Baueinheit einer neuen komplexen intermetallischen Verbindung (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 C_{76} -Fulleren denkbar. (Über den Nachweis von Heliumatomen im Hohlraum von C_{60} und C_{70} berichten *H. Schwarz* et al. auf S. 898.) Die grün gezeichneten Bindungen verknüpfen mit benachbarten Al_{76} -Polyedern zu einem dreidimensionalen Netzwerk. Das rote mittlere Polyeder aus 40 Li- und Mg-Atomen ist ein zu 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 Strukturaspekte 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 Cu^{3+} zeigt bis auf eine Ausnahme in den Oxocupraten(II) ein einheitliches Bild: Es liegt in quadratisch-planarer Sauerstoffumgebung vor. Typisch (aber nicht zu verallgemeinern) für Cu^+ in Oxocupraten(I) ist die hantelförmige O-Cu-O-Koordination. Die Oxocuprate(II) schließlich spannen einen weiten Bogen: Ist Cu^{2+} mit Sauerstoff Bestandteil des anionischen Teilgitters, so ist es planar koordiniert. Ist 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

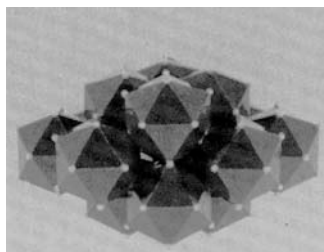
Zur Kristallchemie von Kupferoxometallaten

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.



(a)

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.



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

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

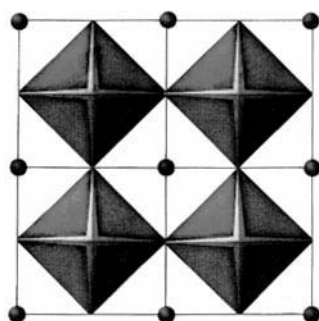
Chemische Reaktionen bei der Herstellung von Lichtwellenleitern für die optische Datenfernübertragung

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

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

Über den quasikristallinen Zustand

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 K_3PdH_3 (rechts, Pd-Atome der $[\text{PdH}_2]^{2-}$ -Einheiten und Hydrido-zentrierte K-Oktäeder) unterhalb 500 K in eine tetragonale Form über, in der die K-Oktäeder gegeneinander gekippt sind.

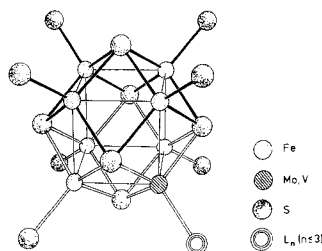


W. Bronger*

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

Komplexe Übergangsmetallhydride

Durch ihre elektronische und sterische Vielfalt können einzähnige (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.



B. Krebs*, G. Henkel*

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

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

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 CaAl_2 und MgAl_2O_4 liefert darüber hinaus Hinweise darauf, daß die Valenzelektronen der intermetallischen Phase eine ähnliche Teilstruktur bilden wie die Anionen im analogen Salz.

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 $[(Cp^*Ni)_2W(CO)_4(PO)_2]$ ($Cp^* = \eta^5-C_5H_5$) 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

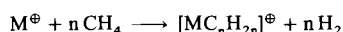
Zwischen Sternen und Metallen: Phosphormonoxid, PO

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 CH_2 -Einheiten verknüpft werden [Gl. (a)], d. h. die CH_2 -Kupplung muß nicht an mehreren Metallatomen erfolgen.

H. Schwarz *

Angew. Chem. 103 (1991) **837**... 838

Aktivierung von Methan



(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

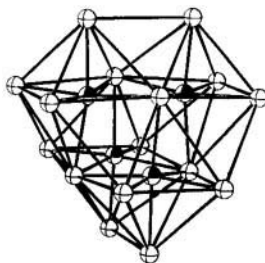
Eine ideale Modellsubstanz für das Studium von Halbleiter/Metall-Übergängen ist der neue Festkörper $Ag_{25}Bi_3O_{18}$, der sich durch eine bisher einzigartige Struktureigenschaft auszeichnet: Unter Normaldruck klar zuzuordnendes Bi^{III} (neben Bi^V) läßt sich möglicherweise durch Anwendung von Druck unter Delokalisierung des freien Elektronenpaares reversibel in Bi^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

$Ag_{25}Bi_3O_{18}$, eine potentiell valenzinstabile Bi^{III}/Bi^V -Verbindung

Sechzehn Yttriumatome um ein Rutheniumtetraeder – dies ist eine Möglichkeit, die Struktur des Metallgerüsts von $[Y_{16}(Ru_4)I_{20}]$ 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 $Y_4Ru_4I_5$

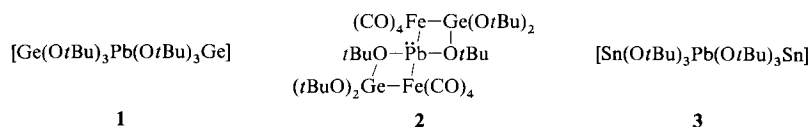
Als **reguläres quadratisches Antiprisma** läßt sich die Struktur von IF_8^{\ominus} beschreiben; damit entspricht sie der von $XeF_8^{2\ominus}$. Dies zeigt, daß sich das zusätzliche Elektronenpaar in $XeF_8^{2\ominus}$ in einem stereochemisch nicht wirksamen Orbital befinden muß. Das Gegenion $NO^{\oplus}(NOF)_2$ ist ein Polymer, in dem das ladungstragende N-Atom quadratisch-pyramidal von einem O- und vier F-Atomen umgeben ist.

A.-R. Mahjoub, K. Seppelt *

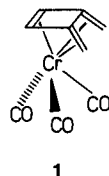
Angew. Chem. 103 (1991) **844**... 845

Die Struktur von IF_8^{\ominus}

Die stereochemische Wirksamkeit des freien Elektronenpaares am Pb-Atom von 1 wird drastisch erhöht, wenn an die Ge-Atome $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -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 Koordinationssphäre des Pb-Atoms in **2** bei der Bildung des analogen $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Addukts intakt.



Alle sechs C-Atome von Dimethylen-cyclobuten 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 Trimethylphosphan nicht unter Addition an eine Doppelbindung des 3,4-Dimethylen-cyclobuten-Liganden, sondern unter Ligandenaustausch.



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

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 gebundenem H_2 -Liganden entsteht bei der Cokondensation von monomerem CuCl mit 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 H_2 -Liganden und ergeben für dessen Anlagerung die erstaunlich hohe Bildungsenergie von 93 kJ mol^{-1} .

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 H_2 -Komplexe; IR-spektroskopischer Nachweis und ab-initio-Rechnungen

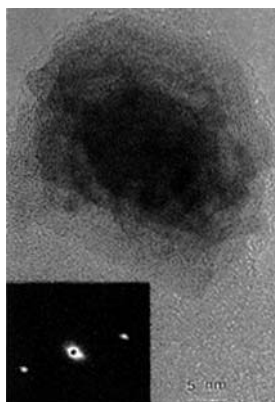
Nein lautet die Antwort auf die Titelfrage nach Meinung der Autoren. Denn nicht die geringen Elektronegativitätsunterschiede zwischen Phosphor und Arsen, sondern die Verminderung von Gerüstspannungen scheint wesentlich dafür zu sein, welche Positionen des P_7^{3-} -Gerüsts durch As-Atome besetzt werden. Ab-initio-Rechnungen an den $[\text{P}_{7-x}\text{As}_x]^{3-}$ -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.

A. Burkhardt, W. Hönl*, U. Wedig

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

Bestimmen ausschließlich Partialladungen die relative Stabilität der isomeren Heptaheteronortricyclan-Anionen $[\text{P}_{7-x}\text{As}_x]^{3-}$?

Goldkolloide können mit Platin- und Palladiumschalen umhüllt werden, wenn man sie in Wasser zu einer Lösung von H_2PtCl_6 bzw. H_2PdCl_4 und H_3NOHCl 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.

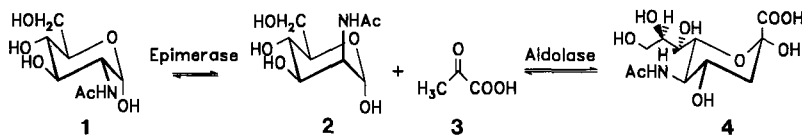


G. Schmid*, A. Lehnert, J.-O. Malm, J.-O. Bovin

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 $109 \text{ g L}^{-1} \text{ d}^{-1}$.

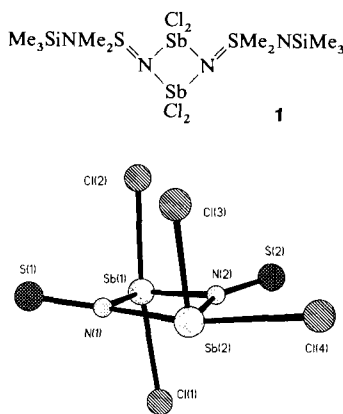


U. Kragl, D. Gyax, O. Ghisalba, C. Wandrey*

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

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

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.

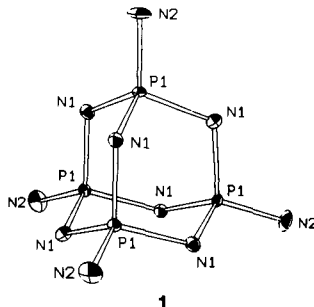


H. W. Roesky*, K. Hübner, M. Noltemeyer, M. Schäfer

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

Synthese und Struktur eines N_2Sb_2 -Rings mit unterschiedlich koordinierten Antimonatomen

Das Stickstoff-Analogon zum molekularen P_4O_{10} ist in $\text{Li}_{10}\text{P}_4\text{N}_{10}$ als neues $\text{P}_4\text{N}_{10}^{10-}$ -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.

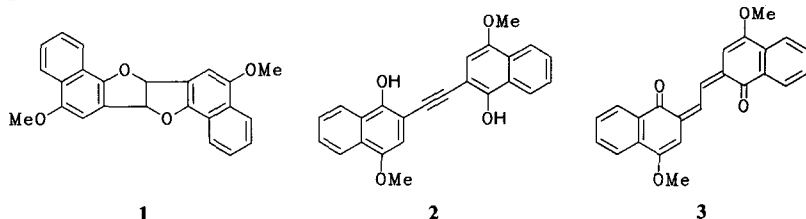


W. Schnick*, U. Berger

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

$\text{Li}_{10}\text{P}_4\text{N}_{10}$ – ein Lithium-phosphor(v)-nitrid mit dem neuen komplexen Anion $\text{P}_4\text{N}_{10}^{10-}$

Das photochrome Dinaphthofuran **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.

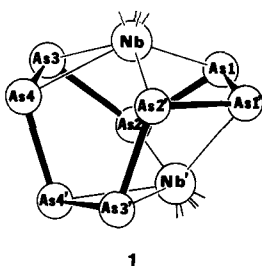


A. J. Schmidt, H. Laatsch*, M. Noltemeyer

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

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

Das Arsen-Analogon des Cyclooctatetraens, cyclo-As_8 , 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 $[\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{thf})]$ zu einem Nb_2Cr -Dreikernkomplex.

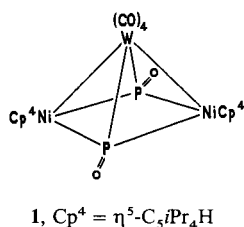


O. J. Scherer*, R. Winter, G. Heckmann, G. Wolmershäuser

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

cyclo-As_8 als Komplexligand

Das wahrscheinlich häufigste phosphorhaltige Molekül in interstellaren Wolken, PO, konnte jetzt erstmals als Ligand in dem Ni_2W -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.

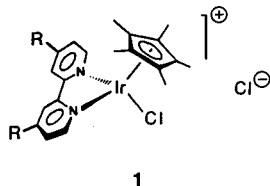


O. J. Scherer*, J. Braun, P. Walther, G. Heckmann, G. Wolmershäuser

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.

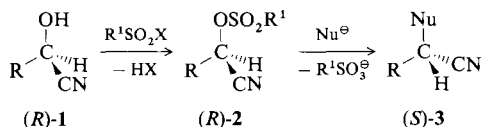


R. Ziessel

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 racemisierungsfrei. Die Umsetzung von (R)-2 mit Nucleophilen liefert – ebenfalls racemisierungsfrei – unter Konfigurationsumkehr Cyanhydrine (S)-3 ($\text{Nu} = \text{OAc}$, N_3 , N-Phthaloyl), die als Synthesezwischenstufen interessant sind.

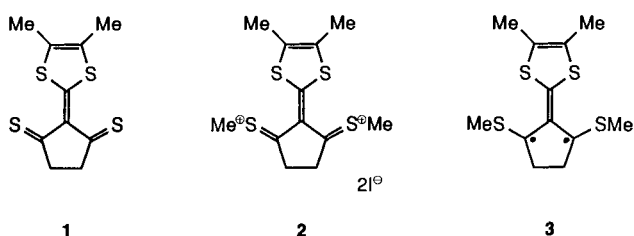


F. Effenberger*, U. Stelzer

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

Darstellung und stereoselektive Reaktionen von (R)-α-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_2) methylieren, das elektrochemisch in zwei reversiblen Einelektronen-Reduktionen zum Diradikal **3** reduziert werden kann.

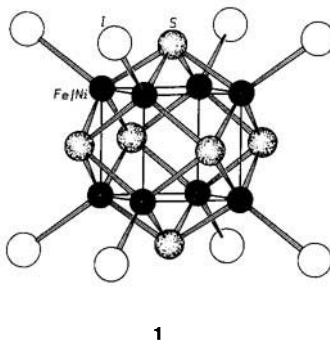


M. R. Bryce*, M. A. Coffin, M. B. Hursthouse, M. Mazid

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

Ein Tetrathiotrimethylenmethan-Derivat

Ein Fe_3Ni_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 M_8S_6 -Clustern. Diese sollen dann besonders stabil sein, wenn sie, wie hier, 110 Gerüstelektronen aufweisen.

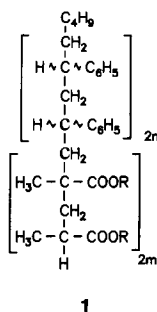


W. Saak, S. Pohl*

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.

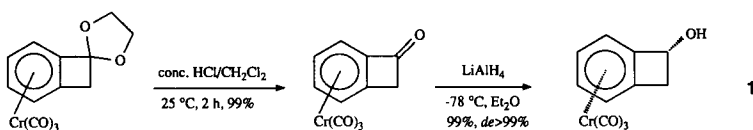


G. Wulff*, J. Petzoldt

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.

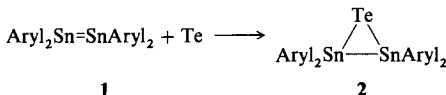


H. G. Wey, H. Butenschön*

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

Vierringöffnung eines Cyclobutabenzolkomplexes unter sehr milden Bedingungen

Ein reaktives Sn–Sn-Mehrfachbindungssystem liegt im Distannen **1** vor, wie die glatte Reaktion mit Tellur unter Bildung des Sn_2Te -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*Pr₃C₆H₂.

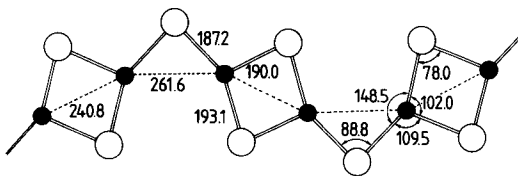


A. Schäfer, M. Weidenbruch*, W. Saak, S. Pohl*, H. Marsmann

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

Ein Telluradistanniran und ein 1,3-Diteluradistannetan durch schrittweise Telluraddition an ein Distannen

Eine enge strukturelle Verwandtschaft zum formal isoelektronischen B_2S_3 zeichnet den polymeren Anionenverband der Titelverbindungen aus. Dieser besteht aus Fe_2N_2 -Ringen, die über gemeinsame exocyclische N-Atome zu Ketten verknüpft und in denen die Fe^{II} -Zentren verzerrt trigonal-planar koordiniert sind (Strukturbild unten: ● = Fe, ○ = N).

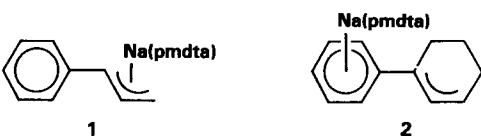


P. Höhn, S. Haag, W. Milius, R. Kniep*

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

$\text{Sr}_2\text{Li}[\text{Fe}_2\text{N}_3]$ und $\text{Ba}_2\text{Li}[\text{Fe}_2\text{N}_3]$: Isotype Nitridoferrate(II) mit $[\text{FeN}_{3/2}]_2^{5-}$ -Anionen

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

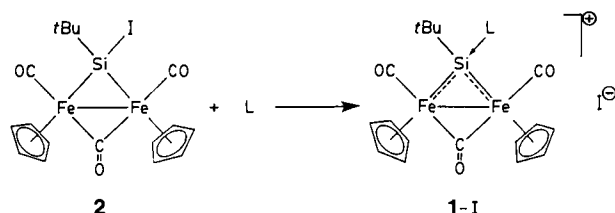


S. Corbelin, J. Kopf, N. P. Lorenzen, E. Weiss*

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

Phenylallylnatrium-Verbindungen mit η^3 -Allyl- oder η^6 -Phenyl-Koordination

Um eine Strukturvariante reicher ist die noch junge Verbindungsklasse metallkoordinierter niedervalenter Siliciumverbindungen. Der donorstabilisierte kationische Silantriyalkomplex **1** entsteht durch Austausch des Iodatoms an der Silandiylbrücke 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.

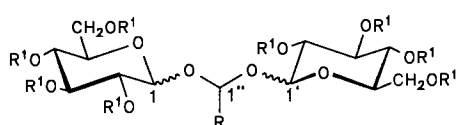


Y. Kawano, H. Tobita, H. Ogino *

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

[Cp₂Fe₂(CO)₃-μ-Si*t*Bu · NMI]]I, der erste Silantriyldieisenkomplex

Zwei Moleküle eines Zuckers und ein Molekül eines Aldehyds in einer Triacetalstruktur miteinander verknüpft, dies verbirgt sich hinter dem Namen Acetal-β,β-diglucosid. Diese neuartigen Verbindungen **1-4** lassen sich stereoselektiv durch Umsetzung eines Trimethylsilyl-2,3,4,6-tetra-*O*-acetal-β- oder -α-D-glucosids mit einem Aldehyd in Gegenwart katalytischer Mengen Trimethylsilyltrifluormethansulfonat unter Retention am anomeren Zentrum des Zuckerderivats synthetisieren (R = CH₃, *n*-C₅H₁₁, CH(CH₃)₂, C(CH₃)₃, (CH₂)₂Ph, Ph).



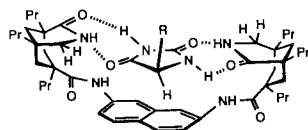
- 1: R¹ = Ac, β an C-1 und C-1'
- 2: R¹ = Ac, α an C-1, β an C-1'
- 3: R¹ = Ac, α an C-1 und C-1'
- 4: R¹ = H, β an C-1 und C-1'

L. F. Tietze *, M. Beller

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

Stereoselektive Synthese von Acetal-β,β-diglucosiden, einer neuen Klasse von Glycosiden und chiraler Acetale

Bis zu vier Wasserstoffbrückenbindungen sind für die Komplexbildung von Hydantoinen durch 2,7-Naphthyl-verbrückte Dilactame verantwortlich, wie das Strukturmodell rechts zeigt. Die L-Hydantoine (R kann z. B. CH₂Ph und CH(CH₃)₂ sein) binden bevorzugt (ΔΔG = - 0.6 kcal mol⁻¹) das (-)-Enantiomer des Rezeptors. Analog läßt sich auch L-Hydroorotsäuremethylester enantioselectiv komplexieren. Die Bindung von Dipeptiden, die wesentlich flexibler sind, mit verwandten Rezeptoren ist weniger selektiv.



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

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

Enantioselective Komplexbildung flexibler und starrer Substrate durch molekulare Erkennung

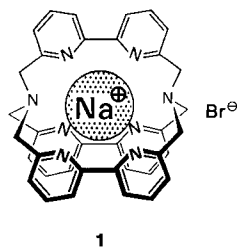
Tatsächlich elektrochemisch oxidierbar, und zwar bei etwa 4.7 V, scheinen die Alkalimetall-Ionen Na⁺, K⁺, Rb⁺ und Cs⁺ in flüssigem Schwefeldioxid zu sein. Dies ergaben Studien mit ihren AsF₆⁻- und PF₆⁻-Salzen, bei denen andere Quellen für die gemessenen Oxidationswellen ausgeschlossen werden konnten. Die früher von Seppelt et al. beschriebene Oxidation von Cs⁺ in Acetonitril konnte jedoch nicht reproduziert werden. Verwunderlich bleibt auch jetzt noch, daß alle vier untersuchten Alkalimetall-Ionen beim gleichen Potential oxidiert werden.

C. Jehoulet, A. J. Bard *

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

Über die elektrochemische Oxidation von Cs⁺ und anderen Alkalimetall-Ionen in flüssigem Schwefeldioxid und in Acetonitril

Tief blauviolette 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 [Na⁺ c (bpy⁻)(bpy)₂]⁺ formuliert werden und ist das erste Beispiel eines molekularen „Elements“ der Cryptatium genannten Familie.

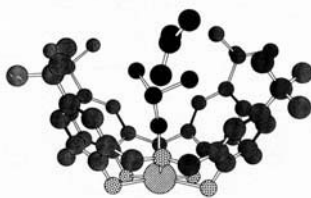


L. Echegoyen, A. DeCian, J. Fischer, J.-M. Lehn *

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 dimerе Titelkomplex betrachtet werden; die Struktur einer Dimerenhälfte ist rechts abgebildet. Ein Eu^{III} -Ion (schraffiert) wird im „Boden“ des Calixarens von fünf O-Atomen (gepunktet) koordiniert. Zusätzlich ist ein Dimethylsulfoxid-Molekül an das Eu^{III} -Zentrum gebunden und ein Aceton-Molekül mit eingeschlossen. Der Gedanke an aktives Zentrum, Substrat und Cosubstrat bei Enzymreaktionen liegt nahe.

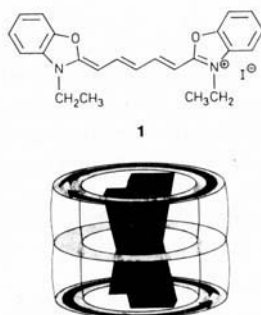


Z. Asfari, J. M. Harrowfield*,
M. I. Ogden, J. Vicens, A. H. White

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

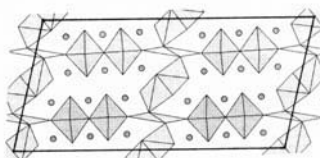


V. Buss*

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

Circulardichroismus eines chiralen Cyaninfarbstoffdimers in γ -Cyclodextrin

La_2CuO_4 -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 $\text{La}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$, die bei 1075–1100 °C stabil ist. Dieser Aufbau führt zum Postulat einer homologen Reihe $\text{La}_{2n+2}\text{Cu}_{n+4}\text{O}_{4n+7}$, von der neben $\text{La}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ ($n = 2$) bereits $\text{La}_8\text{Cu}_7\text{O}_{19}$ ($n = 3$) hergestellt und strukturell charakterisiert werden konnte.

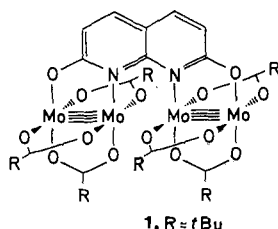


R. Norrestam*, M. Nygren, J.-O. Bovin

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

Neuen Zwischenphasen der Zusammensetzung $\text{La}_{2n+2}\text{Cu}_{n+4}\text{O}_{4n+7}$ im La-Cu-O-System; Kristallstruktur und thermische Stabilität von $\text{La}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$

Alternierend große und kleine Mo-Mo-Abstände kennzeichnen **1**, das deshalb als Dimer aus zwei $\text{Mo}\equiv\text{Mo}$ -Systemen formuliert werden kann. Die Elektronenwechselwirkung zwischen den Mo_2 -Einheiten über den Naphthyridinliganden führt dazu, daß die beiden Schritte der elektrochemischen Oxidation von **1** 373 mV getrennt sind, während ihr Abstand im analogen Anthracendicarboxylatkomplex nur ca. 100 mV beträgt.

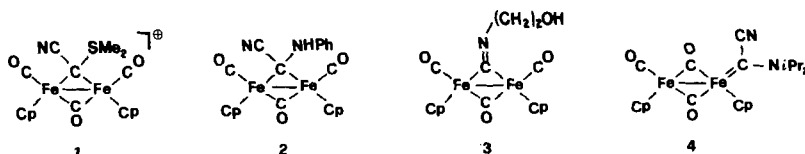


R. H. Cayton, M. H. Chisholm*,
J. C. Huffman, E. B. Lobkovsky

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

1,8-Naphthyridinyl-2,7-dioxido-verbrückte Mo-Mo-Vierfachbindungssysteme; Modellschubstanzen für lineare kettensteife Polymere $\text{-(M}^n\text{M)}_x$

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 $\text{C}(\text{CN})(\text{SMe}_2)$ -Einheit begründet.

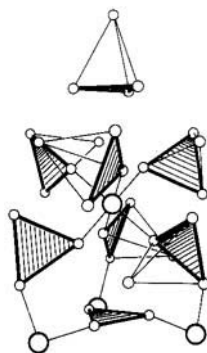


V. G. Albano, S. Bordoni, D. Braga,
L. Busetto*, A. Palazzi, V. Zanotti

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

Zweikernige Cyanalkyriden-Eisenkomplexe

Weder um In_3Cl_4 noch um In_4Cl_5 handelt es sich bei einer Phase, auf deren Existenz schon früher aus thermoanalytischen Befunden geschlossen worden war. Es ist vielmehr In_7Cl_9 , das aus $\text{InCl}/\text{InCl}_3$ -Gemengen durch 14tägiges Sintern bei 220–250 °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 ns^2 -Konfiguration.



H. P. Beck*, D. Wilhelm

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

In_7Cl_9 – eine neue „alte“ Verbindung im System In-Cl

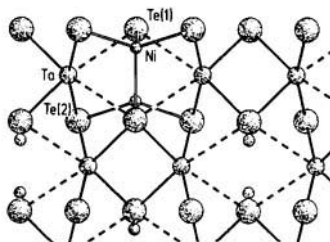
Wird es eine Wirt-Gast-Chemie bei Fullerenen geben? Ja, aber wohl nicht so leicht, wie man es in der Euphorie der ersten Wochen der präparativen Fullerenchemie erhoffte. Während der Einbau von Metallatomen, über den schon vor einigen Jahren berichtet wurde, nach wie vor umstritten ist, gelang jetzt der zweifelsfreie Nachweis des Einbaus von ^3He und ^4He in die Radikalkationen von C_{60}^\oplus und C_{70}^\oplus . In einem Viersektoren-Massenspektrometer wurden C_{60}^\oplus - und C_{70}^\oplus -Ionen mit H_2 -, D_2 -, Ar-, SF_6 - und He-Stoßgasen zur Reaktion gebracht, aber nur mit Helium gelang der Einbau, was mit den Ergebnissen erster Rechnungen in Einklang ist.

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

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

Endohedrale Clusterverbindungen: Einbau von Helium in C_{60}^\oplus - und C_{70}^\oplus -Fullerene durch Kollisionsexperimente

Keine Einlagerung zwischen die 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.



W. Tremel*

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

Isolierte und kondensierte Ta_2Ni_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

Atomic Spectroscopy
J. W. Robinson

G. Tölg
Angew. Chem. 103 (1991) **904**

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

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

Solid State Ionics
T. Kudo, K. Fueki

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

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.