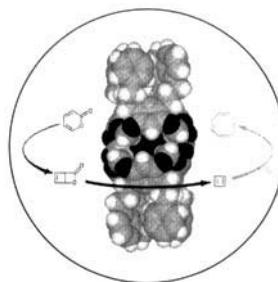


# ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben  
von der Gesellschaft  
Deutscher Chemiker

103 (1991) 8

**Das Titelbild zeigt** im Zentrum ein Kalottenmodell der Struktur – ein mit dem MM2-Kraftfeld berechnetes globales Minimum – eines Hemicarceranden (ohne Phenylethylgruppen). In dessen Hohlraum konnten höchst erstaunliche Transformationen durchgeführt werden. Reaktionen, die innerhalb des Wirtes stattfinden, sind goldfarben, diejenige außerhalb des Wirtes ist blau dargestellt. Die goldene Kugel in der Mitte zeigt die Lage der Gäste innerhalb des Hemicarceranden und lässt die kleine „Pforte“ erkennen, durch welche die Gäste in das Innere des Wirtes und wieder ins Freie gelangen. Im Wirt eingeschlossenes Cyclobutadien ist in Abwesenheit von Sauerstoff bei Raumtemperatur und darüber stabil, reagiert jedoch mit Sauerstoff, der zusätzlich in den Wirt eindringen kann, zu Maleinaldehyd, welcher komplexiert bleibt. Mehr über diese ein völlig neues Feld eröffnende Chemie, die das Studium elektronisch und sterisch ungestörter reaktiver Spezies ermöglicht, berichten D. J. Cram et al. auf S. 1048 ff.



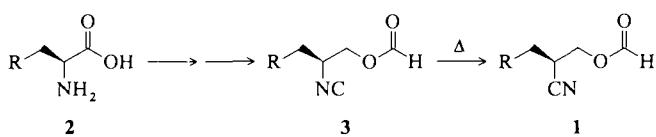
## Aufsätze

**Optisch aktive Cyanide** **1**, die nützliche Synthesebausteine sind, werden in Gesamtausbeuten bis zu etwa 60% und mit *ee*-Werten > 98% aus natürlich vorkommenden  $\alpha$ -Aminosäuren **2** zugänglich, wenn als ein Teilschritt die blitzpyrolytisch ausgelöste Isocyanid-Cyanid-Umlagerung von **3** eingebaut wird. Dieses Beispiel zeigt, daß es nun gelungen ist, die lange vorrangig unter mechanistischen Gesichtspunkten untersuchte Umlagerung zu einem präparativ nützlichen Verfahren zu entwickeln.

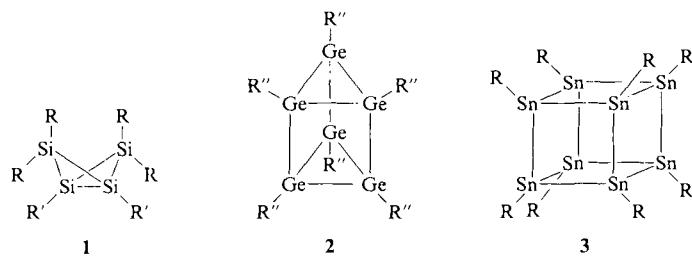
C. Rüchardt\*, M. Meier, K. Haaf,  
J. Pakusch, E. K. A. Wolber, B. Müller

*Angew. Chem.* 103 (1991) 907 ... 915

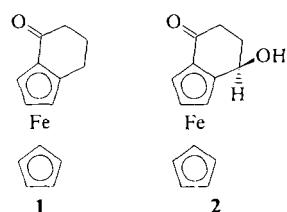
Die Isocyanid-Cyanid-Umlagerung – Mechanismus und präparative Anwendung



**Läßt sich die Vielfalt der Chemie des Kohlenstoffs auch bei den Homologen Silicium, Germanium und Zinn verwirklichen?** Sicherlich ja, wenn man an Verbindungen wie **1** – **3** und die kinetische Stabilisierung reaktiver Doppelbindungs- und Dreiringsysteme denkt. Trotz der Synthese dieser lange für unmöglich gehaltenen Verbindungen bleiben weitere Herausforderungen: Si-, Ge- und Sn-Tetraeder- und -Dreifachbindungssysteme. R = 2,6-Et<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, R' = tBu, R'' = CH(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.



**Von Ferrocenderivaten bis zu Organoquecksilberverbindungen** reicht die Palette der Organometallverbindungen, die von Enzymen umgesetzt werden. So katalysieren zum einen Enzyme die Entgiftung von toxischen Quecksilberverbindungen in Bakterien, und zum anderen gelingt die mikrobielle Hydroxylierung von **1** zum Hydroxyketon **2**.



**Ein spektakulärer Vortrag über Lise Meitner** auf dem Internationalen Kongreß für Geschichte der Naturwissenschaften 1989 in München setzte einiges in Bewegung, nicht zuletzt wohl auch, daß *Lise Meitner* als erste Frau mit der Aufstellung einer Büste im Ehrensaal des Deutschen Museums geehrt wurde. Die von *Chrysille Schmitthenner* geschaffene Büste (Bild rechts) wurde am 4. Juli dieses Jahres feierlich enthüllt und thront nun zwischen 39 Männerbüsten. Der Vortrag von *Ruth Sime*, von dem vieles ausging, ist hier in erweiterter Form abgedruckt.



T. Tsumuraya, S. A. Batcheller,  
S. Masamune \*

*Angew. Chem. 103* (1991) **916** ... 944

Verbindungen mit Si-Si-, Ge-Ge- und Sn-Sn-Doppelbindungen sowie gespannte Ringsysteme mit Si-, Ge- und Sn-Gerüsten

A. D. Ryabov \*

*Angew. Chem. 103* (1991) **945** ... 955

Wechselwirkungen und Reaktionen von Organometallverbindungen mit Enzymen und Proteinen

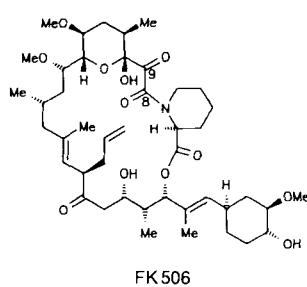
R. L. Sime \*

*Angew. Chem. 103* (1991) **956** ... 967

Lise Meitner und die Kernspaltung: „Fall-out“ der Entdeckung

## Highlights

**Cyclosporin, FK506 und Rapamycin** haben eine erstaunliche immunsuppressive Wirkung. Das erste ist ein cyclisches Undecapeptid, das zweite ein Peptidmakrolid. Sie werden im Cytosol von Proteinen gebunden, die Rotamase-Aktivität aufweisen, und man nimmt an, daß die Immunsuppressiva die ubiquitären Rotamasen inhibieren. Über die Strukturen von FK506 und seinem Komplex mit dem FK506-Bindungsprotein hat man in jüngster Zeit sehr viele Informationen erhalten, die Licht auf den Wirkmechanismus werfen.



H. Kessler \*, D. F. Mierke,  
D. Donald, M. Furber

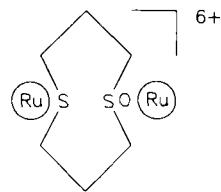
*Angew. Chem. 103* (1991) **968** ... 969

Auf dem Weg zum Verständnis der Immunsuppression

**Achtung: Neue Zitierweise bei Angewandten-Manuskripten** (siehe S. A-270).

**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.

**Einen Makrocyclus mit  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]\text{S}$ - und  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]\text{SO}$ -Funktionen** (Bild rechts) konnten Taube und Sano als bistabiles System verwenden, das – wie die Grundbausteine der Digitalelektronik – durch ein Triggersignal von einem Zustand in einen anderen überführt werden kann. Beim Übergang von  $\text{Ru}^{\text{II}}$  nach  $\text{Ru}^{\text{III}}$  kann es zur Bindungsisomerisierung von  $\text{Ru}-\text{SO}$  zu  $\text{Ru}-\text{OS}$  kommen. Cyclovoltammetrisch konnten so Taube und Sano durch gezieltes Redoxtriggern sowohl das  $\text{SO}$ - als auch das  $\text{OS}$ -Isomer herstellen, je nachdem, ob sie vom vollständig oxidierten oder reduzierten Komplex ausgingen.

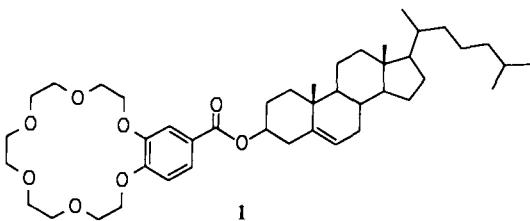


U. Kölle\*

Angew. Chem. 103 (1991) 970...972

Energetische und konstitutionelle Hysterese in bistabilen Molekülen

**Ein faszinierender Gedanke der modernen Organischen Chemie**, die Unterscheidung der Enantiomere einer optisch aktiven Substanz durch Überführung in unterschiedlich farbige Wirt/Gast-Komplexe, konnte durch konsequente Anwendung von Erkenntnissen der supramolekularen Chemie jetzt verwirklicht werden: Enantiomere optisch aktiver Ammoniumsalze als Gäste lassen sich nach Umsetzung mit dem Steroidkronenetherwirt **1** und durch Einbetten in eine cholesterische Flüssigkristallmatrix visuell unterscheiden.



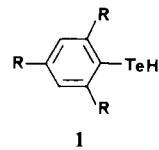
F. Vögtle\*, P. Knops

Angew. Chem. 103 (1991) 972...974

Farbstoffe zur visuellen Unterscheidung von Enantiomeren: Kronenether als optische Sensoren für chirale Verbindungen

## Zuschriften

**Nützliche Ausgangsverbindungen zur Synthese von Metallkomplexen** sind die thermisch und lichtempfindlichen Tellurophenole **1** ( $R = \text{Me}, i\text{Pr}, t\text{Bu}$ ). So reagiert die Methyl-substituierte Verbindung **1** mit  $[\text{Cd}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$  zu  $[\text{Cd}(\text{TeC}_6\text{H}_2\text{Me}_3)_2]_\infty$ , dessen linear-eindimensionale Kettenstruktur durch die Raumerfüllung der Mesitylgruppen erzwungen wird.

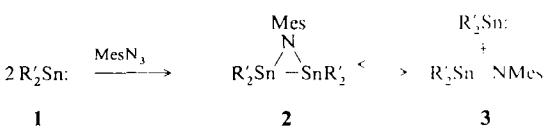


M. Bochmann\*, A. P. Coleman,  
K. J. Webb, M. B. Hursthouse,  
M. Mazid

Angew. Chem. 103 (1991) 975...976

Synthese und Eigenschaften sterisch anspruchsvoller Tellurophenole; Struktur von  $[\text{Cd}(\mu-\text{TeC}_6\text{H}_2\text{Me}_3)_2]_\infty$

**Das Stannandiyl („Stannylen“) **1** reagiert mit Mesylazid im Molverhältnis 2.5:1 zum Azadistanniridin **2**.** Dieses zerfällt leicht in **1** und das Stannanimin **3**, das dimerisiert oder in einer [2 + 3]-Cycloaddition von Mesylazid (im Überschuß) zum Dihydrostannatetrazol abgefangen wird ( $R' = 2,4,6-(\text{CF}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2$ ).

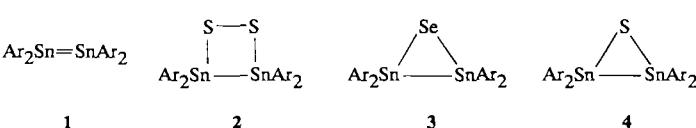


H. Grützmacher\*, H. Pritzkow

Angew. Chem. 103 (1991) 976...978

Synthese und Struktur eines Azadistanniridins

**Die Reaktion von Schwefel und Selen mit dem Distannen **1** ( $\text{Ar} = 2,4,6-i\text{Pr}_3\text{C}_6\text{H}_2$ ) ergibt die Ringsysteme **2** bzw. **3**, die zusammen mit den jeweiligen 1,3-Dichalcogenadistannetanen erhalten werden. Das auf diesem Wege nicht zugängliche Thiadistanniran **4** wird glatt bei der Umsetzung von **1** mit Methylthiiran gebildet.**

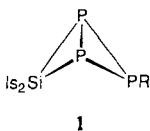


A. Schäfer, M. Weidenbruch\*, W. Saak,  
S. Pohl, H. Marsmann

Angew. Chem. 103 (1991) 978...979

Thiadistanniran, 1,2-Dithiadistannetan und Selenadistanniran, kleine Ringe mit Zinn-Zinn-Bindung

**Thermisch bemerkenswert stabil** sind die Phosphasilene  $\text{Is}_2\text{Si}=\text{PR}$  ( $\text{Is} = 2,4,6\text{-Triisopropylphenyl}$ ,  $\text{R} = \text{SiMe}_2, t\text{Bu}, \text{SiPr}_2$ ), die bei ca.  $60^\circ\text{C}$  mit weißem Phosphor zu den 1,2,3-Triphospha-4-silabicyclo[1.1.0]butanen **1** reagieren. Nach  $\text{P}_4$ -,  $\text{Si}_4$ - und  $\text{P}_2\text{Si}_2$ -Heterocyclobutanen konnten nun also auch Verbindungen mit  $\text{P}_3\text{Si}$ -Gerüst hergestellt werden.

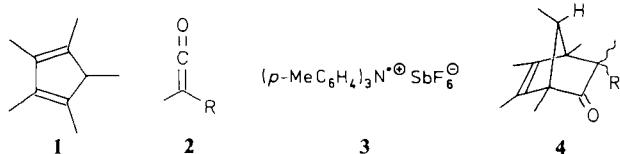


M. Drieß\*

Angew. Chem. 103 (1991) **979** ... 981

1,2,3-Triphospha-4-silabicyclo[1.1.0]butane aus aktivierten, stabilen Phosphasilenen und weißem Phosphor

[**4 + 2**]-Cycloadditionsprodukte **4** entstehen aus **1** und **2**, wenn als Initiator das Ammoniumsalz **3** zugegeben wird. Die Reaktion läuft bei  $0^\circ\text{C}$  in wenigen Minuten ab. Ohne **3** reagieren **1** und **2** dagegen erst bei  $80^\circ\text{C}$  in zwei Tagen und zwar zu [**2 + 2**]-Cycloaddukten. Neben **4** werden in einer säurekatalysierten Nebenreaktion Cycloheptadienone erhalten.  $\text{R} = p\text{-Tolyl}, p\text{-Anisyl}$ .



M. Schmittel\*, H. von Seggern

Angew. Chem. 103 (1991) **981** ... 983

Durch Ammoniumsalze initiierte Diels-Alder-Reaktion von Ketenen – Steuerung der [**2 + 2**]- vs. [**4 + 2**]-Selektivität

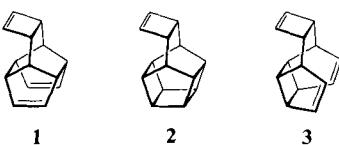
**3.5 Elektronen befinden sich in den formal leeren d-Orbitalen von Mangan in  $\text{MnO}_4^-$** . Dies ergab die Analyse der Multiplettaufspaltung im  $\text{Mn}-3s$ -PE-Spektrum. Das Auftreten dieser Aufspaltung an sich ist bereits ein Beweis für das Vorliegen von d-Elektronen. Als Konsequenz muß für die Sauerstoff-Ionen eine erheblich geringere Elektronendichte als  $-2$  angenommen werden. Diese Ergebnisse sind auch für die Beschreibung der Ladungsverteilung in Hochtemperatursupraleitern des Oxometallatyps von Bedeutung.

M. Schmalz, R. Schöllhorn, R. Schlögl\*

Angew. Chem. 103 (1991) **983** ... 985

d-Elektronendichte in formalen  $d^0$ -Systemen aus der Multiplettaufspaltung im Photoelektronenspektrum von Permanaganaten

**Das polycyclische Trien **1** ist auf zwei unterschiedlich ergiebigen Routen aus dem bekannten Cyclooctatetraen-*p*-Benzochinon-Addukt zugänglich. Die beiden parallel angeordneten Doppelbindungen in **1** reagieren photochemisch in einer [**2 + 2**]-Cycloaddition zu **2**, thermisch ab  $80^\circ\text{C}$  über [3,3]-Verschiebung regiospezifisch zum *anti*-Isomer **3**.**



W.-D. Fessner\*, M. Rodriguez

Angew. Chem. 103 (1991) **985** ... 987

Synthese und Umwandlungen von neuen  $(\text{CH})_{14}$ -Isomeren

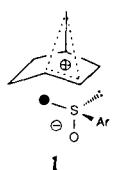
**Unter den Bedingungen der Fourier-Transform-Ionencyclotronresonanz** wurde das  $\text{Fe}^{IV}$ -Oxid  $[\text{O}=\text{Fe}=\text{OH}]^\oplus$  mit Methan, Ethan, *n*-Butan und Isobutan zur Reaktion gebracht. Diese Reaktionen zwischen massenselektierten Kationen von Metallociden und organischen Verbindungen in der Gasphase ermöglichen die Kontrolle der Stöchiometrie und der Oxidationsstufen der Metallocide. Um die Reaktionsmechanismen der C-H-Aktivierungen zu untersuchen, wurden diese Experimente auch mit deuterierten Verbindungen durchgeführt.

D. Schröder, H. Schwarz\*

Angew. Chem. 103 (1991) **987** ... 989

Oxidation von Alkanen durch  $[\text{Fe}(\text{O})\text{OH}]^\oplus$  in der Gasphase – zur Rolle der Fe-Oxidationsstufe bei C-H-Aktivierungen

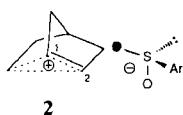
**Die „Unsymmetrie“ des 2-Norbornyl-Kations** konnte erstmals in einem Ionenpaar nachgewiesen werden. Die Nahordnung in den Ionenpaaren **1** und **2** wurde mit dem chiralen,  $^{18}\text{O}$ -markierten *p*-Toluolsulfonat-Ion untersucht. So sind in **2** beispielsweise weder die Sauerstoffatome des Sulfonats noch C-1 und C-2 äquivalent. Dies trägt zum Verständnis der partiellen Konfigurationserhaltung bei Desaminierungsreaktionen und HX-Additionen an Norbornen bei.



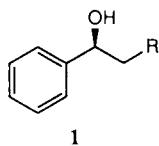
W. Kirmse\*, E. Herpers

Angew. Chem. 103 (1991) **989** ... 991

Rekombination von Carbokation-Sulfonat-Ionenpaaren



Da die Handhabung von Alkylzinkverbindungen nicht ungefährlich ist, ist es äußerst vorteilhaft, diese aus Grignard-Reagentien in situ herstellen zu können und danach in einem Eintopfverfahren an Aldehyde enantioselektiv zu addieren. Dabei entstehen sekundäre Alkohole, z. B. vom Typ 1 (R vom Grignard-Reagens), mit hohem Enantiomerenüberschüß (90–98 % ee).

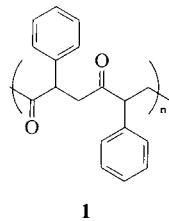


D. Seebach\*, L. Behrendt, D. Felix

*Angew. Chem.* 103 (1991) 991...992

Titanat-katalysierte enantioselektive Addition von in situ aus Grignard-Reagentien in Ether erzeugten Alkylzinkverbindungen an Aldehyde

**Selektion der enantiotopen Seiten des Olefins** findet bei der sterisch kontrollierten Carbonylierung von Styrol zur Titelverbindung 1 mit  $[\text{Pd}(\text{phen})(\text{P}-\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_2]$  als Katalysator statt. Die Identifizierung der Polymerendgruppen und Parallelreaktionen mit anderen katalytischen Systemen lassen Rückschlüsse auf den Mechanismus zu.

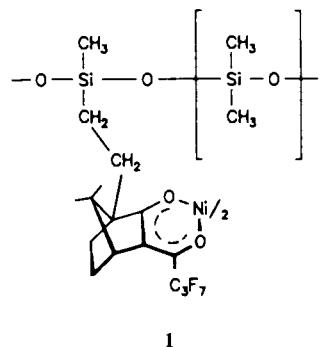


M. Barsacchi, G. Consiglio\*, L. Medici, G. Petrucci, U. W. Suter

*Angew. Chem.* 103 (1991) 992...994

Syndiotaktisches Poly(1-oxo-2-phenyltrimethylen): zum Mechanismus der Palladium-katalysierten Polymerisation

Weniger als eine halbe Minute dauert die Enantiomerentrennung bei Methyltetrahydrofuran und -oxetan mit der immobilisierten chiralen stationären Phase 1. Dieselbe Säule erwies sich auch als geeignet für die chromatographische Enantiomerentrennung mit überkritischem  $\text{CO}_2$ , wie für 1-Phenyl- und 1-(2-Naphthyl)ethanol gezeigt wurde.

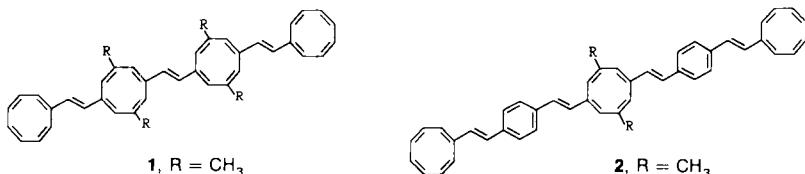


V. Schurig\*, D. Schmalzing, M. Schleimer

*Angew. Chem.* 103 (1991) 994...996

Enantiomerentrennung an immobilisiertem Chirasil-Metall und Chirasil-Dex durch Gaschromatographie und Chromatographie mit überkritischen Gasen

Der Ersatz von Phenylen- durch Cyclooctatetraenyl-Einheiten in Poly(phenylenvinylene) führt zu Verbindungen wie 1 und 2. Deren Gewinnung erforderte die Synthese geeigneter Cyclooctatetraene sowie die E/Z-Isomerentrennung der Produkte. Die „Oligo-COT“-Verbindungen werden elektrochemisch und durch Alkalimetalle zu Polyanionen, z. B. bis  $1^{8-}$ , reduziert. Dabei nimmt die Ladungsdichte in den COT-Einheiten unsymmetrisch zu. Temperaturerhöhung bewirkt in einigen Fällen eine intramolekulare Ladungsverschiebung.

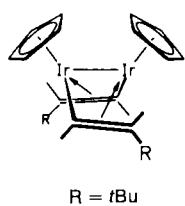


P. Auchter-Krummel, K. Müllen\*

*Angew. Chem.* 103 (1991) 996...998

Cyclooctatetraenylenvinylene

In  $\text{H}_2\text{C}=\text{CHtBu}$  eine terminale C-H-Bindung zu spalten gelingt mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{EtOH}$  als Base in der Koordinationssphäre eines Ir-Zentrums und führt zu  $\{\{\text{CH}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2\}\{\text{Ir}_2(\mu-\text{CH}=\text{CHtBu})_2\}\}$  1, einem Komplex mit extrem kurzer Ir-Ir-Bindung. Außergewöhnlich sind die Oxidationsstufe II für beide Ir-Atome und die Verbrückung durch drei organische Liganden, ohne daß terminale Liganden koordiniert sind. Eine ähnliche Struktur wie die von 1, allerdings ohne  $\text{CH}_2$ -Brücke zwischen den Cp-Ringen zeigt die Formel rechts.

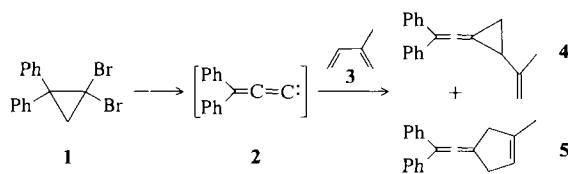


A. Nessel, O. Nürnberg, J. Wolf, H. Werner\*

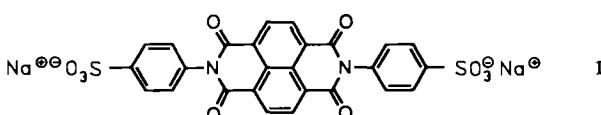
*Angew. Chem.* 103 (1991) 999...1000

Zweifach Vinyl-verbrückte  $\text{Ir}_2$ -Komplexe durch C-H-Aktivierung

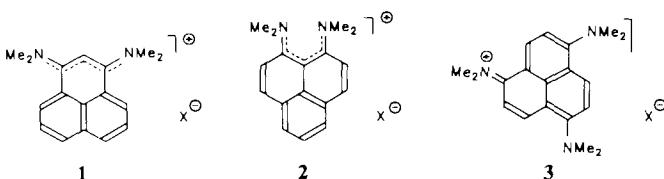
**Überraschenderweise beträchtliche Anteile an 1,4-Addukt 5 entstehen bei der Reaktion von 3,3-Diphenyl-1,2-propadienylienen 2 – phasentransferkatalysiert aus 1 erzeugt – mit dem Dien 3. Bei einer Gesamtausbeute von 37% werden 4 und 5 im Verhältnis 78 : 22 gebildet. Gesamtausbeute und Produktverhältnis bei derartigen Reaktionen hängen von Carben und Dien ab.**



**Als Monomer in Dimethylformamid**, als Dimer in wäßrigem Dimethylformamid und als Stapel in wäßriger NaCl-Lösung liegt nach ESR- und UV/VIS-Spektren das Radikal anion  $\text{I}^{\cdot-}$  vor. Die „ $\pi$ -Stapel“ von  $\text{I}^{\cdot-}$  – eigentlich ein Trianion – sind lösliche Modelle für leitfähige organische Charge-Transfer-Verbindungen. Dünne, schwarzglänzende Filme von  $\text{I}^{\cdot-}$  zeigen eine Leitfähigkeit von  $0.1 \text{ S cm}^{-1}$ .



**Sehr unterschiedliche Bindungsverhältnisse** liegen in den Bis- und Tris(dimethylamino)phenalenium-Ionen **1 – 3** vor: Während **1** und **2** aufgrund der Bindungslängen in polymethinartige, olefinische und aromatische Substrukturen unterteilt werden können, findet man für **3** eine  $C_3$ -symmetrische Bindungsdelokalisierung.



**Der „doppelte Protonenschwamm“** **1** wird durch starke Säuren diprotoniert ( $\text{p}K_{\text{a}(1)} = 9.8$ ,  $\text{p}K_{\text{a}(2)} = 4.9$ ; Dimethylsulfoxid-Skala) und ist ein starker Elektronendonator ( $E_{\text{ox}} = -0.501 \text{ V}$ ;  $\text{Fc}/\text{Fc}^{\cdot+} = 0.0 \text{ V}$ ). Röntgenstrukturanalysen zeigen, daß die ausgeprägte Verdrillung von **1** um die zentrale C(4a)-C(8a)-Bindung ( $18.8^\circ$ ) durch die Diprotonierung und die damit verbundene Bildung zweier starker N ··· H ··· N-Wasserstoffbrücken aufgehoben wird.

**Wasserstoff-Schwingungsellipsoide aus Röntgenbeugungsdaten** zu bestimmen – und zwar physikalisch sinnvoll –, das gelang bei der Röntgenstrukturanalyse von *N,N'*-Dimethylindigo **1** mit Synchrotronstrahlung. Aufgrund der sterischen Wechselwirkungen der  $\text{CH}_3$ -Gruppen mit den Carbonyl-O-Atomen ist das Molekül leicht verdrillt, was die längerwellige Absorption von **1** im Vergleich zu der von Indigo erklärt und durch Rechnungen vorausgesagt wurde.

H. Sugita, K. Mizuno\*, T. Mori, K. Isagawa\*, Y. Otsuji

Angew. Chem. 103 (1991) 1000 ... 1002

Eine ungewöhnliche Addition von 1,2-Alkadienyliiden-Carbenen an 1,3-Diene; 1,4-Addition an starre und flexible 1,3-Diene

J.-F. Penneau, L. L. Miller\*

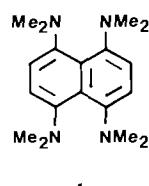
Angew. Chem. 103 (1991) 1002 ... 1003

Die Stapelung eines Imid-Radikal anions mit ausgedehntem  $\pi$ -Elektronensystem in Lösung

H. A. Staab\*, J. Hofmeister, C. Krieger

Angew. Chem. 103 (1991) 1003 ... 1006

Aromatische Systeme mit polymethinartigen Strukturen: Strukturvergleich von Bis- und Tris(dimethylamino)phenalenium-Ionen



T. Barth, C. Krieger, F. A. Neugebauer, H. A. Staab\*

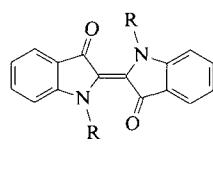
Angew. Chem. 103 (1991) 1006 ... 1008

1,4,5,8-Tetrakis(dimethylamino)naphthalin: Synthese, Struktur, „Protonenschwamm“- und Elektronendonor-Eigenschaften

G. Miehe\*, P. Süsse\*, V. Kupcik†, E. Egert, M. Nieger, G. Kunz, R. Gerke, B. Knieriem, M. Niemeyer, W. Lüttke\*

Angew. Chem. 103 (1991) 1008 ... 1011

Lichtabsorption sowie Kristall- und Molekülstruktur von *N,N'*-Dimethylindigo: ein Beispiel für die Anwendung von Synchrotronstrahlung



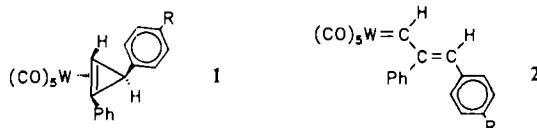
1, R = CH<sub>3</sub>

**Schwarz, unlöslich, nicht verarbeitbar und instabil** ist Polyacetylen in seiner ursprünglichen Form. Ylid-Nickel-Katalysatoren eröffnen nun den Zugang zu neuartigen Polyacetylenen in stabilisierender Polyacrylnitril-Matrix. Diese wurden IR- und UV-spektroskopisch charakterisiert. Die Zusammensetzung der Polymerisate ist steuerbar, die Konjugationslängenverteilung ligandenkontrolliert. Sogar bei Polyacetylengehalten über 50% sind die Polymere löslich und gut verarbeitbar.

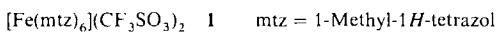
K. A. Ostoja Starzewski\*, G. M. Bayer  
*Angew. Chem. 103 (1991) 1012...1013*

Polyacetylen in Polyacrylnitril-Matrix: neuartige lösliche Matrix-Polyacetylene durch Ylid-Nickel-Katalyse

**Die Synthese von Cyclopropen-Komplexen** nicht über Ligandenverdrängungsreaktionen, sondern durch Verknüpfung eines Carbenliganden mit einem Alkin am Metall gelang erstmals für **1**, R = H, Me. Bereits oberhalb von  $-40^{\circ}\text{C}$  lagert sich **1** stereoselektiv in den Vinylcarben-Komplex **2** um.



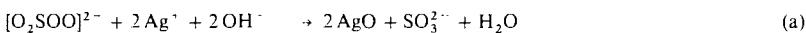
**Rotes Licht bewirkt bei  $T \leq 40\text{ K}$  die Umwandlung des stabilen High-spin-Zustands von **1** in einen metastabilen Low-spin-Zustand**, der bei  $T < 40\text{ K}$  eine Lebensdauer von Tagen bis Wochen hat. Der mechanistische Ablauf ist ein zweimaliges Intersystem Crossing  $^5T_2 \rightarrow ^5E \rightarrow ^3T_1 \rightarrow ^1A_1$ . **1** ist erst die zweite Verbindung, bei der dieser Effekt nachgewiesen werden konnte.



H. Fischer\*, J. Hofmann, E. Mauz  
*Angew. Chem. 103 (1991) 1013...1015*

Verknüpfung von Alkinen mit Carbenliganden zu Wolfram-koordinierten Cyclopropenen und deren stereoselektive Isomerisierung zu Vinylcarben-Komplexen

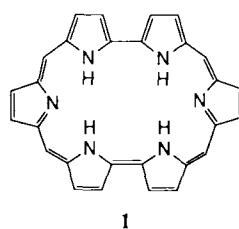
**SO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> oder SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>/O<sub>2</sub> sind die Oxidantien**, um aus AgNO<sub>3</sub>-Lösungen bei pH ≈ 10.5 AgO abzuscheiden. Die Ausbeute an AgO kann dabei bis zu 97% betragen. Als Bruttoreaktion lässt sich Gleichung (a) formulieren.



P. Gütlich\*, P. Poganiuch  
*Angew. Chem. 103 (1991) 1015...1017*

Thermischer und lichtinduzierter Spinübergang in einen metastabilen Low-spin-Zustand in  $[\text{Fe}(\text{mtz})_6](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$

„Vom Brombeerbaum“ (*rubeus*) stammt das bisher größte strukturell charakterisierte expandierte Porphyrin nicht, von ihm hat die Stammverbindung Rubyrrin **1** nur ihren Namen. Ein diprotoniertes Alkylderivat von **1** konnte effizient synthetisiert werden. Lösungen davon sind leuchtend rot, und im Kristall liegt das Molekül fast planar vor – nicht unerwartet für einen großen porphyrinartigen aromatischen Makrocyclus.



S. Kielhorn, D. H. Buß, O. Glemser\*, R. Gerner, G. Jeske  
*Angew. Chem. 103 (1991) 1017...1018*

Neues ökonomisches Verfahren zur Herstellung von Silber(I,III)-oxid AgO

Die vier siebenfach koordinierten isostrukturellen und isomorphen Nb<sup>V</sup>-Komplexe **1** und **2** wurden als zwei Paare von Bindungslängenisomeren (**a**: lange Nb-E-Bindung, **b**: kurze Nb-E-Bindung) jeweils rein isoliert. So konnte durch gute IR-spektroskopische und röntgenographische Charakterisierung der Verbindungen neues Material zur aktuellen Kontroverse über die Existenz der Bindungslängenisomerie geliefert werden.

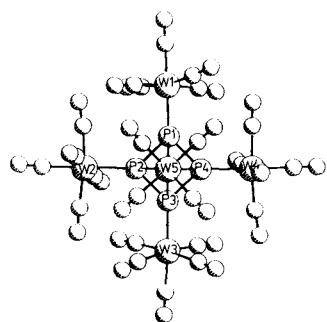
J. L. Sessler\*, T. Morishima, V. Lynch  
*Angew. Chem. 103 (1991) 1018...1020*

Rubyrrin, ein neues, expandiertes Hexaporphyrin

A. Bashall, V. C. Gibson\*, T. P. Kee, M. McPartlin\*, O. B. Robinson, A. Shaw  
*Angew. Chem. 103 (1991) 1020...1023*

Synthese und Struktur der gelben und grünen Formen von  $[\text{Nb}(\text{O})\text{Cl}_3(\text{PMe}_3)_3]$  sowie der orangen und grünen Formen von  $[\text{Nb}(\text{S})\text{Cl}_3(\text{PMe}_3)_3]$  – Beispiele für perfekte Bindungslängenisomerie

Weißer Phosphor und ein geeignetes Metallkomplexfragment sind immer wieder für Überraschungen gut. Die Umsetzung von  $[W(CO)_5\text{thf}]$  und  $P_4$  in THF liefert den im Strukturbild rechts gezeigten Komplex, in dem der quadratisch-planare  $P_4$ -Ligand als 12-Elektronen-Donor fungiert. Auch der analoge Chromkomplex ist auf diese Weise zugänglich.

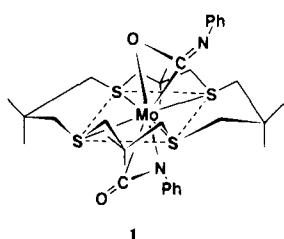


M. Scheer\*, E. Herrmann\*, J. Sieler,  
M. Oehme

*Angew. Chem. 103 (1991)* **1023** ... 1025

Der *cyclo-P<sub>4</sub>*-Ligand als 12-Elektronen-Donor

Zwei Koordinationsmöglichkeiten des Phenylisocyanat-Liganden sind im Thiokronenether-Komplex **1** realisiert. Entscheidend dafür sind nur die sterischen Gegebenheiten der axialen Positionen am Metallzentrum. Eine derartige „Erkennung“ der potentiell koordinierenden Einheiten des polyfunktionellen Phenylisocyanat-Liganden ist auch im Zusammenhang mit metallinduzierten Umwandlungen von Isocyanaten von Interesse.

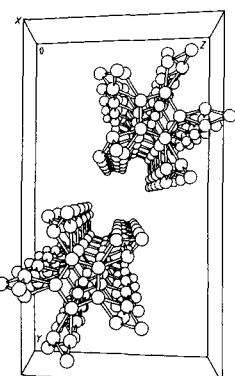


T. Yoshida\*, T. Adachi, K. Kawazu,  
A. Yamamoto, N. Sasaki

*Angew. Chem. 103 (1991)* **1025** ... 1027

*trans*-[Mo( $\eta^2$ -O,C-PhNCO)( $\eta^2$ -C,N-PhNCO)(syn-Me<sub>8</sub>[16]anS<sub>4</sub>)]: Neuartige Differenzierung zwischen den C=O- und C=N-Bindungen in PhNCO auf stereochemisch unterschiedlichen axialen Lagen

Kein Ferrocen-Derivat, sondern das erstaunlich stabile Radikal  $C_5i\text{Pr}_5$  entsteht bei der Umsetzung von  $\text{FeCl}_2$  mit  $C_5i\text{Pr}_5\text{Na}$ . Offensichtlich verhindern die voluminösen Isopropylsubstituenten die Bildung einer Sandwich-Struktur; im Kristall sind die Cyclopentadienyl-Einheiten stattdessen entlang der kristallographischen *x*-Achse zum „metallfreien Polydecker“ (Strukturbild rechts) gestapelt.

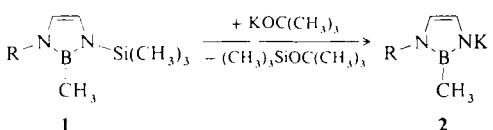


H. Sitzmann\*, R. Boese

*Angew. Chem. 103 (1991)* **1027** ... 1029

Synthese und Struktur des Pentaisopropylcyclopentadienyl-Radikals

Auf eine reichhaltige Koordinationschemie machen die durch Metallierung der *N*-silylierten 1,3,2-Diazaborole **1** erhältlichen Kalium-Salze **2** gespannt. Schon die Struktur eines dieser Salze ist höchst bemerkenswert: **2** mit  $R = \text{C}(\text{CH}_3)_3$  enthält im Kristall ringförmige Einheiten aus zwölf Diazaborolyl-, achtzehn *tert*-Butylalkoholat- und sechs Dimethylsilanolat-Anionen; zum Ladungsausgleich sind in diesen Ringen jeweils 42 (!) Kalium-Ionen eingelagert.



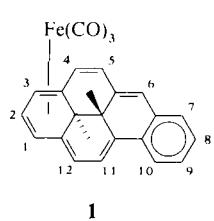
$\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{CH}(\text{CH}_3)_2, \text{C}(\text{CH}_3)_3$

G. Schmid\*, J. Lehr, M. Polk, R. Boese

*Angew. Chem. 103 (1991)* **1029** ... 1031

Synthese und Struktur von Kalium-Salzen des 1,3,2-Diazaborols

Ein delokalisiertes  $4n-\pi$ -Elektronensystem liegt in der Annuleneinheit des Metallkomplexes **1** vor. Die Existenz eines paratropen Ringstroms ergibt sich eindeutig aus der Entschirmung der „inneren“ Methylprotonen, der Abschirmung der Protonen des Benzolteils sowie deren  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -Kopplungskonstanten. Offensichtlich wird also bei der Metallkomplexbildung ein aromatisches in ein antiaromatisches Ringsystem überführt.

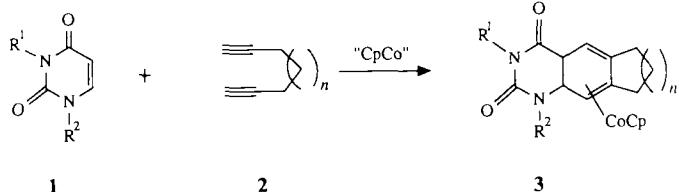


R. H. Mitchell\*, P. Zhou

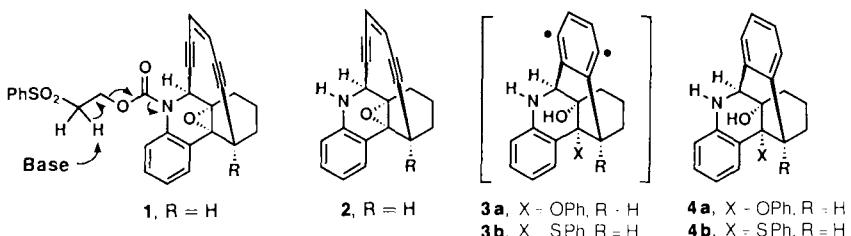
*Angew. Chem. 103 (1991)* **1031** ... 1032

Überführung eines diatropen in ein paratropes verbrücktes Annulen durch Metallkomplexbildung

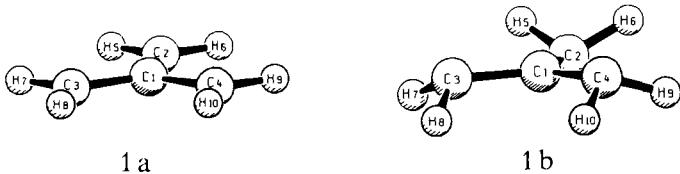
**Die 5,6-Doppelbindung von Uracilderivaten** in die [2 + 2 + 2]-Cyclisierung mit Dreifachbindungen – seien es Alkinsubstituenten am Heterocycus oder freie Alkine – einzubeziehen, gelang auf der bewährten CpCo-Route, obwohl schon früher die analoge Reaktion mit anderen Heterocyclen gescheitert war. Die Umsetzung von **1** mit **2** zu **3** eröffnet interessante Perspektiven, insbesondere im Hinblick auf die Synthese von neuen Wirkstoffen. ( $R^1 = H, CH_3; R^2 = CH_3$ , Zuckerrest;  $n = 1-3$ ).



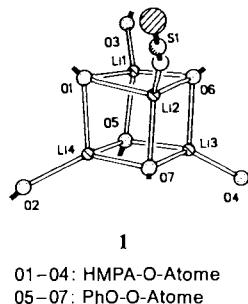
Schon unter äußerst milden basischen Bedingungen lässt sich aus dem Endiin **1** die NH-Verbindung **2** freisetzen. Diese erwies sich als zu labil für eine Isolierung, konnte jedoch mit Nucleophilen wie PhOH und PhSH abgefangen werden, wobei unter anderem über **3** die Dibenzoverbindungen **4** entstehen. **2** kann – wie auch einige andere neu synthetisierte Verbindungen – DNA spalten.



**Nicht Delokalisierung oder „Y-Aromatizität“** erklären die Stabilität des Trimethylenmethan-Dianions **1**, sondern der optimale gegenseitige Abstand der freien Elektronenpaare an den terminalen C-Atomen. Dies ergaben quanten-chemische Rechnungen, nach denen das planare **1** (**1a**) einem Sattelpunkt höherer Ordnung entspricht, während die energieärmste Struktur (**1b**) stark pyramidalisierte  $CH_3$ -Gruppen aufweist, wobei sich nur zwei der drei freien Elektronenpaare auf derselben Seite der Molekülebene befinden.



**Ammoniumsalz-Methode und normale Metallierung kombiniert** ermöglichen den gezielten Aufbau des anorganisch/organischen Lithiumkomplexes **1**. BuLi,  $NH_4NCS$ , Phenol und HMPA (4 : 1 : 3 : 4) lieferten in Toluol in über 60 % Ausbeute das luftrömpfliche **1**, das drei terminale HMPA- und einen terminalen NCS-Liganden sowie drei  $\mu_3$ -verbrückende PhO- und einen  $\mu_3$ -verbrückenden HMPA-Liganden aufweist. Auch der zu **1** analoge Komplex mit vier PhO- und ohne NCS-Liganden wurde synthetisiert. Dieser ist vollkommen unempfindlich gegen Wasser und Luft.



R. Boese, J. Rodriguez,  
K. P. C. Vollhardt\*

Angew. Chem. 103 (1991) 1032...1034

Chemo- und stereoselektive Cobalt-vermittelte [2 + 2 + 2]-Cycloaddition von Alkinen mit Uracil-Derivaten: Ein neuer Syntheseweg zu modifizierten Nucleosiden

K. C. Nicolaou\*, W.-M. Dai,  
S. V. Wendeborn, A. L. Smith,  
Y. Torisawa, P. Maligres,  
C.-K. Hwang

Angew. Chem. 103 (1991) 1034...1038

Endiin-Verbindungen mit säure-, base- und lichtempfindlichen Triggergruppen; chemische Simulierung der Dynemicin-A-Reaktionskaskade

A. Gobbi, P. J. MacDougall,  
G. Frenking\*

Angew. Chem. 103 (1991) 1038...1040

Die Struktur des Trimethylenmethan-Dianions und die Frage der Y-Aromatizität

P. R. Raithby, D. Reed, R. Snaith\*,  
D. S. Wright

Angew. Chem. 103 (1991) 1040...1042

Gemischte Anionenaggregate in metallierten organischen Verbindungen: das gemischt-anionische Tetramer ( $PhO^\ominus Li^\oplus \cdot HMPA_3(\mu_3\text{-}HMPA \cdot Li^\oplus)NCS^\ominus$ )

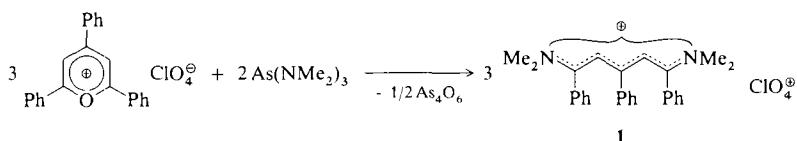
**Die Vorteile von homogenen und heterogenen Katalysatorsystemen** vereinen stationäre Flüssigphasen-Katalysatoren wie das hier zur Hydrierung von Arenen eingesetzte System  $[Pt(CH_3CN)_2]$  in  $BF_3 \cdot H_2O$  auf Ton- oder Silicaträger. Die Hydrierung kann unter relativ milden Bedingungen erfolgen, die Produkte können durch einfache Filtration abgetrennt werden, und die Hydrierung verläuft selektiv, wie anhand einer 1 : 1 : 1 : 1-Mischung aus Benzol, Toluol, o-Xylo und 1,2,4-Trimethylbenzol gezeigt wurde.

I. T. Horváth \*

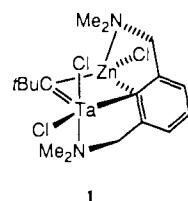
Angew. Chem. 103 (1991) 1042...1044

Ein homogener Platin-Katalysator in stationärer  $BF_3 \cdot H_2O$ -Phase zur Hydrierung von Arenen

**Überraschend einfach und in hohen Ausbeuten** entstehen Pentamethiniumsalze wie 1 aus entsprechend substituierten Pyryliumsalzen und Aminoarsanen. Diese Reaktion ist ein eindrucksvolles Beispiel für das hohe Synthesepotential von Organoarsenverbindungen, die in der präparativen Organischen Chemie immer noch als Exoten gelten.



**Ein asymmetrisch verbrückender Aryldiamin-Ligand** ist das charakteristische Strukturmerkmal des Zweikernkomplexes 1, der aus dem entsprechenden Alkyldentantalkomplex und Neopentylzinkchlorid unter Neopentan-Abspaltung entsteht. Nach den Strukturdaten nimmt die Ta-C-Zn-Brücke eine Mittelstellung zwischen einer Drei-Zentren-Zwei-Elektronen-Bindung und einer Kombination aus einer Ta-C- $\sigma$ - und einer koordinativen C  $\rightarrow$  Zn-Bindung ein.

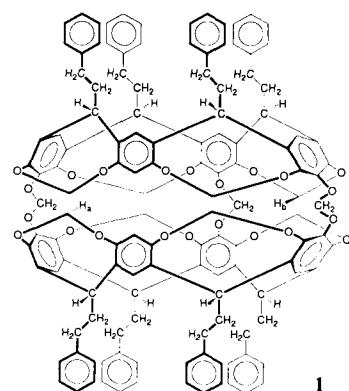


H. C. L. Abbenhuis, N. Feiken,  
H. F. Haarman, D. M. Grove, E. Horn,  
H. Kooijman, A. L. Spek, G. van Koten \*

Angew. Chem. 103 (1991) 1046...1048

Der Einfluß intramolekularer Koordination auf Alkyldentantal-zentrierte Reaktionen: Synthese und Struktur eines Tantal-Olefin-Addukts sowie eines Tantal-Zink-Alkyldenkomplexes

**Des widerspenstigen Cyclobutadiens Zähmung** gelang im Innern des Hemicarceranden 1. Cyclobutadien ist eine stabile Verbindung mit einem Singulett-Grundzustand, wenn es im Innern von 1 synthetisiert wird. Zur Synthese und Strukturbestimmung des eingekapselten Cyclobutadiens wurden drei photochemische, zwei thermische und eine bimolekulare Reaktion im Innern von 1 herangezogen. Die Autoren halten es für realistisch und nützlich, die *innere Phase* von Carceranden und Hemicarceranden als einen *neuen Zustand der Materie* zu betrachten.

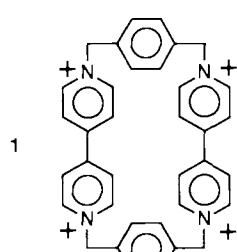


D. J. Cram \*, M. E. Tanner, R. Thomas

Angew. Chem. 103 (1991) 1048...1051

Die Zähmung von Cyclobutadien

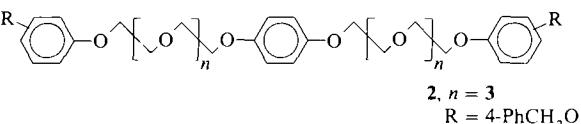
Als Perle, aufgefädelt auf eine Perl schnur, lässt sich der Komplex aus dem tetrakationischen Cyclophan 1 und Hydrochinonpolyethern wie 2 beschreiben. Er entsteht spontan beim Vereinigen der Komponenten in Lösung und wird durch mehrere  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen den aromatischen Ringen stabilisiert.



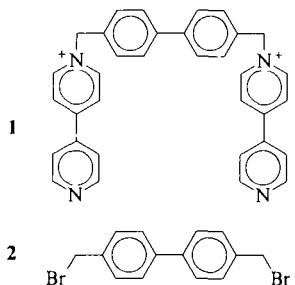
P. L. Anelli, P. R. Ashton, N. Spencer,  
A. M. Z. Slawin, J. F. Stoddart \*,  
D. J. Williams

Angew. Chem. 103 (1991) 1052...1054

Selbstassozierende [2]-Pseudorotaxane



**Zwei Polyethermakrocyclen werden „eingefangen“, wenn das Dikation **1** mit 4,4'-Dibrommethylbiphenyl **2** in Gegenwart dieser Makrocyclen cyclisiert wird. NMR-spektroskopisch lässt sich ein Rotieren der Polyethermakrocyclen um den tetrakationischen Cyclus aus **1** und **2** nachweisen.**

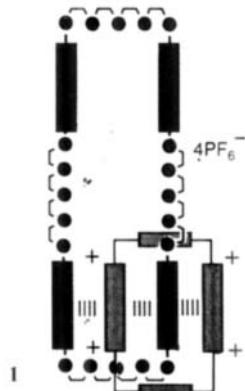


P. R. Ashton, C. L. Brown,  
E. J. T. Chrystal, T. T. Goodnow,  
A. E. Kaifer, K. P. Parry,  
A. M. Z. Slawin, N. Spencer,  
J. F. Stoddart\*, D. J. Williams

*Angew. Chem. 103* (1991) **1055** ... 1058

Selbstassozierende [3]-Catenane

**Mit hoher Geschwindigkeit** „fährt“ das tetrakationische Cyclophan – der Zug – um den Polyethermakrocyclus – die Rundstrecke – des [2]-Catenans **1**. Die Synthese des Polyethermakrocyclus in einer Ausbeute > 60% ermöglichte den Aufbau von **1** und dem analogen [3]-Catenan, in dem die beiden kleineren Kettenlieder sich laut <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum an entgegengesetzten Hydrochinonringen aufhalten. Jetzt fehlen nur noch Signalanlagen zur Steuerung der Züge.



P. R. Ashton, C. L. Brown,  
E. J. T. Chrystal, K. P. Parry,  
M. Pietraszkiewicz, N. Spencer,  
J. F. Stoddart\*

*Angew. Chem. 103* (1991) **1058** ... 1061

Molekulare Eisenbahn: Selbstassoziation und dynamische Eigenschaften von zwei neuen Catenanen

\* Korrespondenzautor

## Neue Bücher

### Transition Metals in Total Synthesis

P. J. Harrington

H.-G. Schmalz  
*Angew. Chem. 103* (1991) **1061**

### Lebensmittel- und Umweltanalytik

H. G. Maier

G. Eisenbrand  
*Angew. Chem. 103* (1991) **1062**

### Short-Lived Molecules

M. J. Almond

U. Zenneck  
*Angew. Chem. 103* (1991) **1063**

### Spurenanalytik des Chroms

C. Harzdorf

J. A. C. Broekaert  
*Angew. Chem. 103* (1991) **1063**

### Modern Pulsed and Continuous-Wave Electron Spin Resonance

L. Kewan, M. K. Bowman

W. Lubitz  
*Angew. Chem. 103* (1991) **1064**

### Organische Chemie. Von den Grundlagen zur Forschung, Band II

H. R. Christen, F. Vögtle

E. Vilsmaier, M. Regitz  
*Angew. Chem. 103* (1991) **1065**

Berichtigung

**1066**

### Autorenregister und Konkordanz A-271

### Bezugsquellen A-279

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