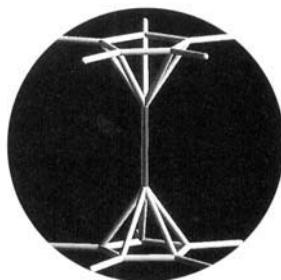


ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

103 (1991) 9

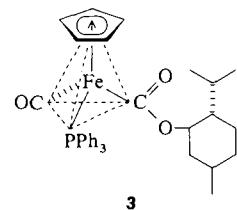
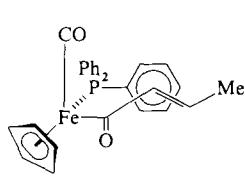
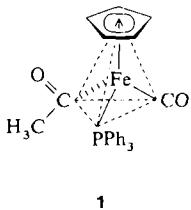
Das Titelbild zeigt – als eine Reminiszenz an die von *E. O. Fischer* vorgeschlagene Doppelkegel-Struktur von Metallocenen – das Kohlenstoff-Metall-Skelett in der Dimetall-Sandwichverbindung Bis(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)di-cobalt. Beide Kegel sind hierbei über eine Co-Co-Doppelbindung (2.253 Å) miteinander verknüpft (blau), die ohne verbückende Liganden stabil ist. Jedes Co-Atom erreicht somit eine 16-Valenzelektronen-Konfiguration. Mehr über diesen Prototyp einer neuen Klasse von Sandwichverbindungen sowie über weitere Produkte, die bei der Cokondensation von Pentamethylcyclopentadien und Cobalt entstehen, berichten *J. J. Schneider et al.* auf S. 1145 ff. (siehe auch Highlight auf S. 1140 f.).



Techniken, Tips & Trends

Gradientenpulse zur Beschleunigung von mehrdimensionalen NMR-Experimenten (*S. Mronga*, Garching) und die NMR-spektroskopische Aufklärung einer Festkörperstruktur (*G. Scheler*, Jena) sind die Themen der ersten beiden TTT-Beiträge, die Kopplung der Elektrospraymethode mit Ionen-Fallen-Massen-spektrometern steht im Mittelpunkt des dritten TTT-Beitrags (*J. Grotzmeyer*, Garching).

Alkylierungen, Aldolreaktionen und Michael-Additionen sind an den Halbsandwich-Komplexen **1** und **2** mit sehr hoher Enantioselektivität möglich. Bei der Synthese des 1972 erstmals enantiomerenrein aus **3** hergestellten **1** trat überraschenderweise eine Inversion der Konfiguration am Eisenatom auf, obwohl keine der von ihm ausgehenden Bindungen gespalten wurde.



Angew. Chem. 103 (1991)

A-305 ... A-308

NMR-Spektroskopie – immer schneller und immer vielseitiger

H. Brunner

Angew. Chem. 103 (1991)

A-313 ... A-313

Hochenantioselektive Synthesen mit dem käuflichen Reagens [$\text{CpFe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{COCH}_3)$]

Kapillargelelektrophorese, Nanometer-Metallpartikel, Hinweise auf Übersichten zu den Themen Eisen in der organischen Synthese sowie Neuronale Netzwerke und Chemie, Tagungshinweise, Produktnotizen und vieles mehr bietet die Rubrik TTT außerdem noch.

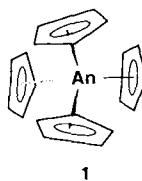
Angew. Chem. 103 (1991)

A-314 ... A-326

Aufsätze

Trotz der Unterschiede in der Sequenz und der Sekundärstruktur verläuft die Biosynthese von Lantibiotica nach einem einheitlichen Prinzip, das aber von den Synthesemechanismen der meisten Peptidantibiotika abweicht. Die Lantibiotica entstehen aus ribosomal synthetisierten Vorläuferproteinen, bestehend aus einer Leadersequenz und einem Prolantibioticum. Die Einsatzgebiete dieser Antibiotica sind wie ihre Strukturen sehr vielfältig; Nahrungsmittelkonservierung, Aknetherapie und Enzyminhibierung zählen unter anderem dazu.

Organoactinoidkomplexe sind recht selten und aufgrund der Handhabbarkeit oftmals auf die Metalle Th und U beschränkt. Dennoch können Parallelen und Unterschiede zwischen den zahlreichen d- und den f-Element-Komplexen herausgearbeitet werden, in dieser Übersicht vor allem in bezug auf die Bindungsverhältnisse, die mit modernen Rechenverfahren untersucht werden. Ein besonders ästhetischer Organoactinoidkomplex, der keine Analoga bei den Übergangsmetallen hat, ist $[Cp_4An]$ **I** ($An = \text{Actinoid}$).



1

G. Jung *

Angew. Chem. 103 (1991) **1067** ... 1084

Lantibiotica – ribosomal synthetisierte Polypeptidwirkstoffe mit Sulfidbrücken und α,β -Didehydroaminoäuren

B. E. Bursten *, R. J. Strittmatter

Angew. Chem. 103 (1991) **1085** ... 1103

Cyclopentadienylkomplexe der Actinoide: Bindungsverhältnisse und Elektronenstruktur

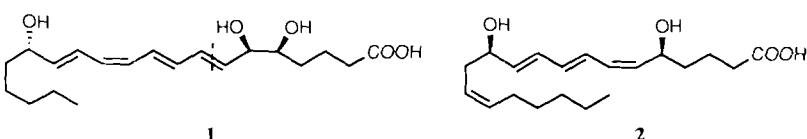
Künstliche selbstorganisierende Systeme sind das Forschungsgebiet des Autors, doch nicht losgelöst von der Frage nach ihrem praktischen Nutzen. Ob für das kontrollierte Freisetzen von Krebstherapeutica, den Fäulnisschutz bei Schiffsanstrichen, die Zerstörung von chemischen Kampfstoffen oder die Synthese poröser Polymere mit stark funktionalisierter Oberfläche, immer sind bei ihm die Grundlage Moleküllaggregate wie Micellen, Vesikel oder „water pools“. Um solche Aggregate mit bestimmten Eigenschaften möglichst gezielt herstellen zu können, gilt sein großes Interesse auch der Frage, welche Parameter wie die Struktur und die Eigenschaften dieser Aggregate beeinflussen. Einen stimulierenden Einblick in seine Arbeiten gibt *Menger* in diesem „persönlichen schriftlichen Vortrag“.

F. M. Menger *

Angew. Chem. 103 (1991) **1104** ... 1118

Aggregate organischer Moleküle mit Kollektiveigenschaften

Pd⁰/Cu¹ und Pd⁰/Ti¹ ermöglichen die effiziente Synthese von natürlichen und nichtnatürlichen acyclischen Eicosanoiden, darunter der neuen Klasse der Lipoxine, z. B. **1**, und von Leukotrienen **2**. Da der labile (Z)-Olefinteil erst im Endstadium der Synthese unter neutralen Bedingungen entsteht, wurde das (E/Z)-Diensystem dieser Eicosanoide ohne Schwierigkeiten zugänglich. Außer der chemischen Synthese werden in dieser Übersicht auch das biologische Vorkommen und die biologische Bedeutung von Eicosanoiden besprochen.



K. C. Nicolaou *, J. Y. Ramphal,
N. A. Petasis, C. N. Serhan *

Angew. Chem. 103 (1991) **1119** ... 1136

Lipoxine und verwandte Eicosanoide: Biosynthese, biologische Eigenschaften und chemische Synthese

Achtung: Neue Zitierweise bei Angewandten-Manuskripten (siehe S. A-302)

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 beiden spektakulärsten Wirt-Gast-Komplexe der letzten Zeit werden hier referiert: 1. Cram et al. gelang die Synthese von unsubstituiertem Cyclobutadien in einem Hemicarceranden bei Raumtemperatur. Dies vereint den Wunsch des Chemikers nach meßbaren Mengen höchstreaktiver Moleküle mit dem, das Molekül möglichst ungestört durch chemische Stabilisierung untersuchen zu können. 2. Schwarz et al. konnten massenspektrometrisch Komplexe aus C_{60}^{\oplus} - und C_{70}^{\oplus} -Fullerenen und Helium erzeugen, in denen sich aufgrund mehrerer Belege ein Heliumatom im Inneren des Käfigs befinden muß. Dieser Erfolg könnte auf die endohedrale Chemie der Fullerene einen enorm stimulierenden Einfluß haben.

Mit der gezielten Synthese von thermisch beständigen, einkernigen Bis(carbin)-Komplexen und der anschließenden C-C-Kupplung der beiden Carbinliganden zu einem Alkinliganden konnten Filippou et al. den Mechanismus von $C_1 + C_1$ -Kupplungsreaktionen anhand von Wolframkomplexen lückenlos belegen. Dieser Mechanismus könnte auch bei den C-C-Verknüpfungsreaktionen von Carbonyl- mit Carbonyl- und von Carbonyl- mit Isocyanidliganden zu entsprechenden Alkinliganden eine Rolle spielen (siehe auch Zuschrift auf S. 1188ff.).

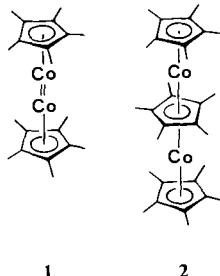
Doppelbindung ja oder nein, das ist die Frage bei dem von J. J. Schneider et al. hergestellten Komplex $[Cp^*CoCoCp^*]$. Der Co-Co-Abstand und die Elektronenzahl sprechen für eine Doppelbindung, das 1H -NMR-Spektrum und die mangelnde Reaktivität gegenüber C_2H_4 und CO eher dagegen. Dennoch wurde mit diesem unverbrückten Komplex die Voraussetzung für die Synthese weiterer derartiger Verbindungen und damit für das Studium der Eigenschaften dieser Mehrfachbindungssysteme geschaffen (siehe auch Zuschrift auf S. 1145ff.).

Einzelne Moleküle nach einem Baukastensystem so zu kombinieren, daß die resultierenden Kristalle besondere elektrische, optische oder magnetische Eigenschaften aufweisen, ist der Wunschtraum so manches Chemikers. Doch schon das gezielte Züchten von Kristallen mit vorherbestimmter Struktur ist zur Zeit noch unmöglich. Um hohe Leitfähigkeiten in Charge-Transfer-Komplexen zu erreichen, müssen beispielsweise die Donor- und Acceptor-moleküle in getrennten Stapeln mit gleichförmigen Stapelabständen kristallisieren. Hünig et al. haben wertvolle Acceptor-moleküle entwickelt, jüngst vom inversen Wurster-Typ (aromatischer Grundzustand, chinoide oxidierte Form), die dem Gebiet der organischen Metalle neue Impulse geben können (*Angew. Chem. 103* (1991) 608, 610).

Zuschriften

Vierzig Jahre nach der Entdeckung des Ferrocens konnte nun auch ein „Dimetallsandwich“, der Cobaltkomplex **1**, synthetisiert und strukturell charakterisiert werden. **1** entsteht neben dem homoleptischen Tripeldecker **2** sowie weiteren Produkten bei der Cokondensation von C_5Me_5H mit Cobalt und ist ein weiteres Beispiel für das große präparative Potential von Metallverdampfungsreaktionen (siehe auch Highlight auf S. 1140).

Ein μ_3 -Hydrido- und drei μ_3 -Sulfidoliganden überdachen den sechs-kernigen Metallverband des Clusteranions **1** „unterhalb“ bzw. „oberhalb“ der Ru_6 -Dreiecksfläche. Das hochsymmetrische, ästhetisch reizvolle **1** bildet sich aus $[Ru_3(CO)_{12}]$ und Tetramethylthioharnstoff unter Druck und kann als Tetramethyl-formamidinium-Salz aus Dichlormethan gefällt werden.



J. J. Schneider*, R. Goddard, S. Werner, C. Krüger

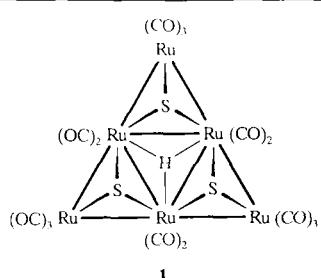
Angew. Chem. 103 (1991) 1145 ... 1147

Reaktivität von Cobaltatomen gegenüber 1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadien: Synthese und Struktur von Bis(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)(μ_2 - η^5 : η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)dicobalt und Bis(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)dicobalt

U. Bodensieck, H. Stoeckli-Evans, G. Süss-Fink*

Angew. Chem. 103 (1991) 1147 ... 1148

Das Clusteranion $[Ru_6H(CO)_{15}S_3]^-$: Ein planares sechs-kerniges Metallgerüst mit nahezu perfekter C_{3v} -Symmetrie



H. Hopf*

Angew. Chem. 103 (1991) 1137 ... 1139

Atome und reaktive Moleküle im Karzer

H. G. Alt*

Angew. Chem. 103 (1991) 1139 ... 1140

Gezielte Kupplung von C_1 -Liganden: metallorganische Modellreaktionen

J. Wachter*

Angew. Chem. 103 (1991) 1140 ... 1141

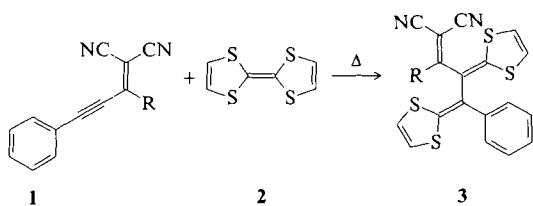
Neues aus dem Reich der Metall-Metall-Mehrfachbindungen: $[(\eta^5-C_5Me_5)_2Co_2]$, der erste metallorganische Mehrfachbindungskomplex ohne Brückenliganden

V. Enkelmann*

Angew. Chem. 103 (1991) 1142 ... 1144

Neue Bausteine zum Aufbau organischer Metalle

Nicht die erwarteten Charge-Transfer-Komplexe bilden sich aus den Acceptorsystemen **1** und Tetrathiafulvalen **2**, sondern die Metatheseprodukte **3**. Diese sind aufgrund ihrer leichten Zugänglichkeit und der hohen Variabilität des Restes R (R = CN, PhC≡C, CO₂Et, H) für die Herstellung neuartiger Donor/Acceptor-systeme von Interesse.

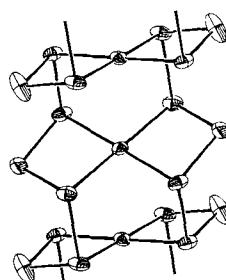


H. Hopf*, M. Kreutzer, P. G. Jones*

Angew. Chem. 103 (1991) 1148...1149

Über eine Metathesereaktion von Tetra-thiafulvalen (TTF)

Aus annähernd planaren Te,-Einheiten, die zu einem gefalteten Band verknüpft sind (siehe Bild rechts), ist das polymere Tellur-Kation $[\text{Te}_7^{2+}]$ in Te_7WOBr_5 aufgebaut. Verwandte Strukturmotive waren bisher nur von Tellur-Polyanionen bekannt. Te_7WOBr_5 kann durch Oxidation von Tellur mit einem $\text{WOBr}_4/\text{WBr}_5$ -Gemisch erhalten werden.



J. Beck*

Angew. Chem. 103 (1991) 1149...1151

Ein polymeres Tellur-Kation durch Oxidation von Tellur mit Wolfram bromiden

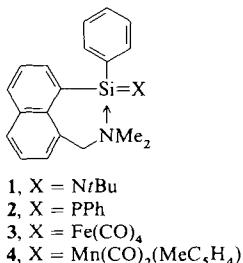
Das Dieisen(III)-Zentrum des Proteins R2, einer Untereinheit der Ribonucleotid-Reductase, läßt sich mit Diimid effizient zum gemischtvalenten Fe^{II}/Fe^{III}-Zustand reduzieren, der EPR-spektroskopisch nachgewiesen werden kann. Der Vergleich mit den Spektren des gemischtvalenten Zustands von Hämerythrin legt nahe, daß beide Fe-Atome nur schwach antiferromagnetisch gekoppelt und über eine Hydroxobrücke verbunden sind.

C. Gerez, J. Gaillard, J.-M. Latour, M. Fontecave*

Angew. Chem. 103 (1991) 1151...1153

Reduktion der kleinen Untereinheit der Ribonucleotid-Reductase mit Diimid: Beweise für die Bildung des gemischtvalenten Fe^{II}/Fe^{III}-Zentrums

Die hohe Reaktivität niederkordinierter Siliciumverbindungen kann durch intramolekulare Basenstabilisierung wirksam herabgesetzt werden: So läßt sich das Silanimin **1** ohne Dimerisierung bei $175^\circ\text{C}/2 \times 10^{-2}$ Torr destillieren, das Silaphosphen **2** bei $220^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr sublimieren und die Silandiylkomplexe **3** und **4** aus Aceton umkristallisieren.

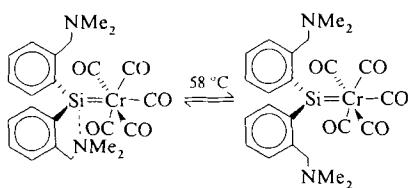


R. Corriu*, G. Lanneau, C. Priou

Angew. Chem. 103 (1991) 1153...1155

Intramolekulare Basenstabilisierung von Si=N- und Si=P-Verbindungen und verwandten Silandiyl-Übergangsmetallkomplexen

Deutlich außerhalb des Kovalenzbereichs liegt der Si-N-Abstand in **1**. Das Vorliegen einer nur lockeren Donorbindung wird auch durch NMR-spektroskopische Befunde in Lösung bestätigt: Oberhalb 58°C löst sich der Aminoligand (reversibel) vom Silicium unter Bildung des donorfreien Komplexes **2** ab.



1

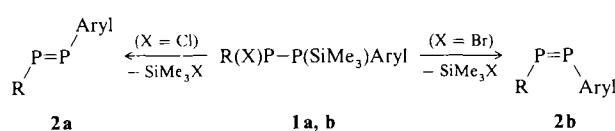
2

R. Probst, C. Leis, S. Gamper, E. Herdtweck, C. Zybill*, N. Auner*

Angew. Chem. 103 (1991) 1155...1157

Reversible intramolekulare Basenstabilisierung des niederkordinierten Siliciumatoms im Silandiylkomplex $[(o\text{-Me}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{Si}=\text{Cr}(\text{CO})_5]$

Der Halogensubstituent der Diphosphane **1 a, b entscheidet**, ob bei der Halogen-silan-Eliminierung das (*E*)- oder das (*Z*)-Diphosphen **2 a** bzw. **2 b** gebildet wird. Damit lassen sich erstmals beide Isomere eines Diphosphens gezielt herstellen. Diese wandeln sich in Lösung ineinander um, wobei die Aktivierungsbarriere für die (*Z/E*)-Isomerisierung bei 293 K $25.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ beträgt. Aryl = 2,4,6-*t*Bu₃C₆H₂.

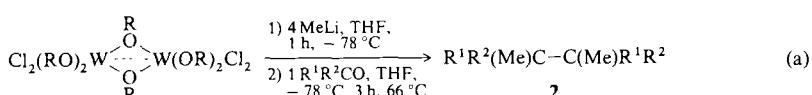


E. Niecke*, O. Altmeyer, M. Nieger

Angew. Chem. 103 (1991) **1158** ... 1159

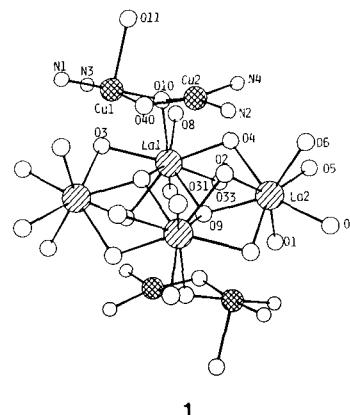
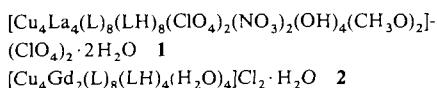
Synthese, Struktur und Isomerisierung der (*E*)- und (*Z*)-Isomere eines Diphosphens

Eine neuartige, der McMurry-Reaktion verwandte Umsetzung, die Kupplung aromatischer Aldehyde und Ketone nach Gleichung (a), bewirken die W^V-Komplexe **1** nach Methylierung mit Methylolithium. Die Ausbeuten an **2** betragen 76–90% (fünf Beispiele); die Reaktion geht nicht mit aliphatischen Aldehyden und Ketonen.



1a, R = *n*Pr; **1b**, R = Et

Eine La₄-Ebene, die zwei Paare von Cu-Atomen trennt, charakterisiert den La₄Cu₄-Komplex **1**, dessen Struktur rechts abgebildet ist. Der ähnlich wie **1** synthetisierte Gd₂Cu₄-Komplex **2** zeigt ferromagnetische Kopplung zwischen den Cu- und den Gd-Atomen. Beide Komplexe interessieren im Hinblick auf molekulare Modellverbindungen für Hochtemperatur-Supraleiter (L=2-Hydroxypyridin-Anion).

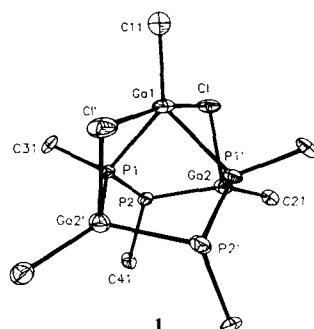


A. J. Blake, P. E. Y. Milne, P. Thornton,
R. E. P. Winpenny *

Angew. Chem. 103 (1991) **1161** ... 1163

Heterometallkomplexe mit d- und f-Block-Elementen: Synthesen, Strukturen und magnetische Eigenschaften von zwei Ln_xCu₄-Komplexen

Als Lewis-Säure und Lewis-Base zugleich fungiert die *t*BuGaCl₂-Einheit der Ga₃P₄-Käfigverbindung **1**. Bei dieser formalen Betrachtungsweise stabilisieren die freien Elektronenpaare zweier Phosphoratome das Lewis-acide Galliumatom dieser Einheit und zwei von ihr ausgehende Chlorobrücke die Lewis-aciden Galliumatome der *t*BuGa(PtBu)₂-Einheiten. **1** ist aus *t*BuGaCl₂ und K₂[*t*BuPP*t*Bu] zugänglich.

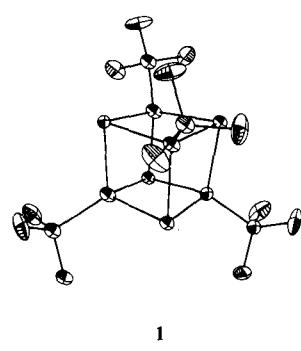


A. H. Cowley*, R. A. Jones*,
M. A. Mardones, J. L. Atwood*,
S. G. Bott

Angew. Chem. 103 (1991) **1163** ... 1164

Eine neue Gallium-Phosphor-Käfigverbindung

Schwefel, Selen und Tellur reagieren mit *t*Bu₃Ga zu Heterocubanen [*t*BuGa(μ_3 -E)]₄ (E = S(1), Se, Te). Bei analogen Reaktionen mit *t*Bu₃Al lassen sich auch die dimeren Intermediate [*t*Bu₂Al(μ_2 -EtBu)]₂ isolieren, die beim Erhitzen in die entsprechenden Cubane übergehen. Derartige Chalcogenidverbindungen sind nicht nur bindungstheoretisch, sondern auch als Ausgangsmaterialien für die Herstellung von Schichtverbindungen aus Elementen der 3. und 5. Hauptgruppe von Bedeutung.

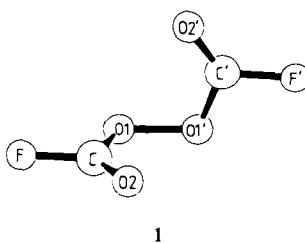


A. H. Cowley*, R. A. Jones*,
P. R. Harris, D. A. Atwood,
L. Contreras, C. J. Burek

Angew. Chem. 103 (1991) **1164** ... 1166

Tetramere Gallium- und Aluminiumchalcogenide [*t*BuME]₄ (M = Al, Ga; E = S, Se, Te), eine neue Klasse von Heterocubanen

Anziehende Wechselwirkungen zwischen den beiden Carbonylgruppen sind eine mögliche Erklärung für den sowohl durch Elektronenbeugung in der Gasphase als auch durch ab-initio-Rechnungen bestimmten extrem kleinen Diederwinkel C-O1-O1'-C' im Peroxid **1**. Die erwartete Aufweitung des Diederwinkels aufgrund einer ebenfalls denkbaren Konjugation der π -Elektronensysteme der C(O)F-Substituenten bleibt somit aus.

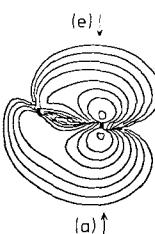


H.-G. Mack, C. O. Della Védova,
H. Oberhammer *

Angew. Chem. 103 (1991) **1166** ... 1167

Bis(fluorocarbonyl)peroxid, eine Verbindung mit ungewöhnlicher Molekülstruktur

Die unsymmetrische Elektronendichtheverteilung des LUMOs der Carbonyl- π -Bindung von Cyclohexanonen (im Bild ist C links, O rechts) ist der Grund für den bevorzugt axialen Angriff (a) von Nucleophilen an diese Verbindungen. Substituiert man die Ketone in 3-Position mit elektronegativen Substituenten (z. B. Halogenen), verstärkt sich diese Tendenz noch. Dies konnten die Autoren mit quanten-chemischen ab-initio-Rechnungen zeigen.

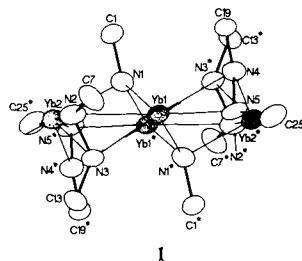


G. Frenking *, K. F. Köhler, M. T. Reetz

Angew. Chem. 103 (1991) **1167** ... 1170

Über den Ursprung der diastereofacialen Selektivität bei Additionsreaktionen an Cyclohexanone

Ein planarer Yb_4N_4 -Achtring, der von zwei μ_3 -Phenylimido-Liganden überdeckt ist, liegt im Ytterbium(III)-Komplex $[\text{Yb}_4(\mu_2-\eta^2:\eta^2-\text{Ph}_2\text{N}_2)_4(\mu_3-\text{PhN})_2(\text{thf})_4]$ **1** vor (im Strukturbild sind nur die *ipso*-C-Atome der Phenylsubstituenten gezeigt). **1** ist aus Naphthalinytterbium und Azobenzol zugänglich und als Modellsubstanz für die N_2 -Reduktion durch Lanthanoidhalogenide von Interesse.

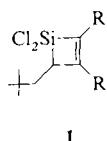


A. A. Trifonov, M. N. Bochkarev *,
H. Schumann *, J. Loebel

Angew. Chem. 103 (1991) **1170** ... 1172

Reduktion von Azobenzol durch Naphthalinytterbium: Ein vierkerneriger Ytterbium(III)-Komplex mit 1,2-Diphenylhydrazido(2-) und Phenylimido-Liganden

Das *in situ* aus Trichlorvinylsilan und $t\text{BuLi}$ erzeugte $\text{Cl}_2\text{Si}=\text{C}(\text{H})\text{CH}_2t\text{Bu}$ lässt sich mit Alkinen $\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}'$ glatt zu Silacyclobutenen des Typs **1** umsetzen. Die Verbindung mit $\text{R}=\text{Me}_3\text{Si}$ und $\text{R}'=\text{Ph}$ konnte röntgenographisch charakterisiert werden. Die Cl-Substituenten am Si-Atom lassen sich gegen H und F austauschen.

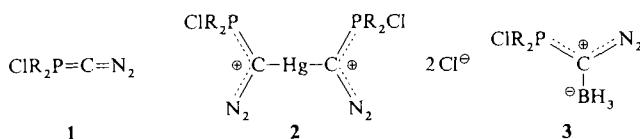


N. Auner *, C. Seidenschwarz,
E. Herdtweck

Angew. Chem. 103 (1991) **1172** ... 1173

Einfache Synthese von Si-funktionellen Silacyclobutenen

Ein elektrophiler Angriff auf das Diazo-Kohlenstoffatom wird als einleitender Schritt bei der Lewis-Säure-katalysierten Zersetzung von Diazo-Verbindungen postuliert. Der experimentelle Nachweis derartiger Primäraddukte gelang nun mit dem elektronisch stabilisierten (Diazomethylen)phosphoran **1**, das beispielsweise mit Quecksilber(II)-chlorid das Salz **2** und mit Tetrahydrofuran-Boran das Borat **3** ergibt. $\text{R}=\text{NiPr}_2$.

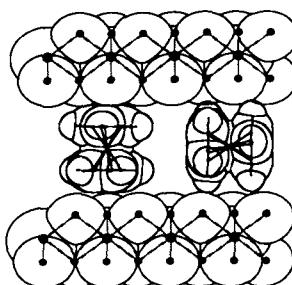


J.-M. Sotiropoulos, A. Baceiredo,
K. Horchler von Locquenghien, F. Dahan,
G. Bertrand *

Angew. Chem. 103 (1991) **1174** ... 1175

Reaktivität eines (Diazomethylen)phosphorans gegenüber Alkylierungsmitteln und Lewis-Säuren; Synthese der ersten α -Diazoalkylborate

Vom Halbleiter zum Supraleiter können Schichtverbindungen durch Intercalation von Metallocenen wie $[\text{Co}(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ werden. Unklar war bisher allerdings die molekulare Struktur dieser interessanten Materialien. Sind die Cp-Ebenen der Organometallverbindung senkrecht oder parallel zu den Schichten des Wirtgitters (siehe Bild rechts) angeordnet? Bei der Titelverbindung parallel, das jedenfalls ergaben aufwendige Strukturuntersuchungen.

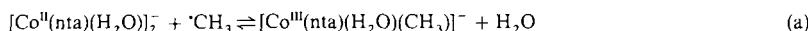


D. O'Hare *, J. S. O. Evans,
P. J. Wiseman, C. K. Prout

Angew. Chem. 103 (1991) **1175** ... 1177

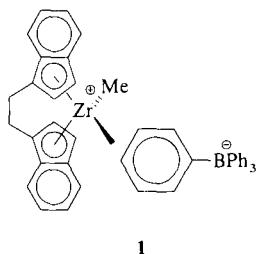
Struktur einer Organometall-Intercalationsverbindung: Einkristall-Röntgenstrukturanalyse und Pulver-Neutronenbeugungsuntersuchungen von $[\text{SnS}_2\{\text{Co}(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)_2\}_{0.31}]$ bzw. $[\text{SnS}_2\{\text{Co}(\eta^5-\text{C}_5\text{D}_5)_2\}_{0.31}]$

Ein deutlich negatives Reaktionsvolumen ($-16.4 \pm 1.6 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$) kennzeichnet Reaktion (a), die sich aus einer nahezu druckunabhängigen Bindungsbildung in der Hinreaktion und einer sich durch Druck stark verlangsamenen Bindungsspaltung (Rückreaktion) zusammensetzt. Dies weist darauf hin, daß Druck die Bildung der Cobalt-Kohlenstoff- σ -Bindung durch Verschiebung des Gleichgewichts der Gesamtreaktion nach rechts unterstützt. Diese Ergebnisse werden anhand der Ligandensubstitution an Co^{II} - und der Homolyse von Co^{III} -Komplexen diskutiert (nta = Nitrilotriacetat).

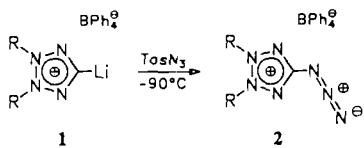


Wie stark kann das umgebende Medium die Strukturparameter eines Moleküls verändern? Modellrechnungen in einem polaren Solvens-Kontinuum (H_2O) deuten darauf hin, daß die B-N-Bindungslänge von solvatisiertem $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NH}_3$ um etwa 0.1 Å gegenüber dem Wert, der in der Gasphase mikrowellenspektroskopisch bestimmt wurde (1.672 Å), verkürzt ist, also fast auf den im Festkörper gefundenen Abstand (1.564 Å, Röntgenbeugung). Gleiche Rechnungen mit dem Lösungsmittel Hexan ergaben einen Wert von 1.62 Å.

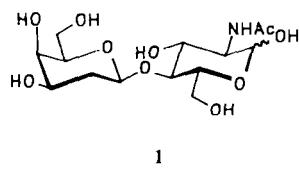
Bei mittlerem sterischem Anspruch der substituierten Cp-Liganden können kationische Komplexe des Typs $[\text{Cp}_2\text{ZrMe}(\text{BPh}_4)]$ isoliert werden. Ein Phenylring des BPh_4^\ominus -Ions ist dabei über die Bindungen zwischen den *meta*- und *para*-C-Atomen an das Zr-Atom koordiniert. Ist die Zr-Umgebung wie in **1** chiral, kann man neuartige Fluktuationsprozesse des koordinierten Phenylrings beobachten.



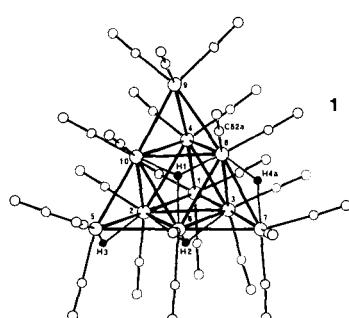
Nach einer Lithierung zu den Carbenoiden **1** lassen sich in 5-Position unsubstituierte 2,3-Diaryl-tetrazoliumsalze ($R = 4-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3, 4-\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$) mit Elektrophilen derivatisieren. Bei der Reaktion mit Tosylazid entsteht beispielsweise **2**, ein Tetrazoliumsalz, das bisher nicht zugänglich war.



Wie alle 2'-Desoxy- β -disaccharide chemisch nur schwer zugänglich ist die Titelverbindung **1**, die durch ihre Analogie zu Partialsequenzen von Glycoproteinen von Bedeutung ist. In einem Reaktionszyklus gelang nun die enzymatisch katalysierte Übertragung von 2-Desoxygalactose auf *N*-Acetylglucosamin, wobei ausschließlich die $\beta(1-4)$ -glycosidische Bindung gebildet wird.



Das bislang beste molekulare Modell für die Chemisorption von CO und H₂ an Metalloberflächen bildet das zehnkernige Clusteranion $[\text{H}_4\text{Os}_{10}(\text{CO})_{24}]^{2-}$ **1**. Alle vier Hydridoliganden liegen auf der Außenseite des Clusterkerns, wobei aufgrund sehr enger C-H-Kontakte auf eine beginnende Wechselwirkung H \cdots CO geschlossen werden kann.



R. van Eldik *, H. Cohen, D. Meyerstein *

Angew. Chem. 103 (1991) 1177...1179

Druckunterstützte Knüpfung einer Co-C- σ -Bindung; eine Pulsradiolyse-Untersuchung unter hohem Druck

M. Bühl, T. Steinke,
P. van Ragué Schleyer*, R. Boese

Angew. Chem. 103 (1991) 1179...1181

Einfluß des Lösungsmittels auf Geometrie und chemische Verschiebung; Auflösung scheinbarer experimenteller Widersprüche für $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NH}_3$ mit ab-initio/IGLO-Rechnungen

A. D. Horton *, J. H. G. Frijns

Angew. Chem. 103 (1991) 1181...1183

BPh_4^\ominus als Ligand in kationischen Zirconiumkomplexen: neuartiger Bindungsmodus und Fluktuationsprozesse

R. Weiss *, R. H. Lowack

Angew. Chem. 103 (1991) 1183...1184

5-Lithio-2*H*-tetrazolium-Carbenoide: NMR-spektroskopischer Nachweis und Reaktionen mit Stickstoffelektrophilen

J. Thiem *, T. Wiemann

Angew. Chem. 103 (1991) 1184...1186

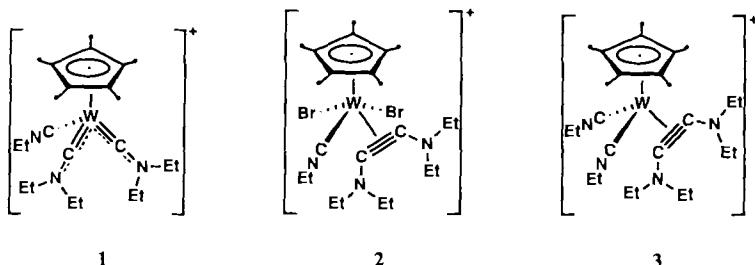
Galactosyltransferase-katalysierte Synthese von 2'-Desoxy-*N*-acetyllactosamin

A. Bashall, L. H. Gade, J. Lewis *,
B. F. G. Johnson, G. J. McIntyre *,
M. McPartlin *

Angew. Chem. 103 (1991) 1186...1188

Direkte Lokalisierung der Hydridoliganden im Dianion $[\text{H}_4\text{Os}_{10}(\text{CO})_{24}]^{2-}$ durch Neutronenbeugungsuntersuchung eines $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}]^+$ -Salzes bei 20 K

Als Schlüsselintermediate zahlreicher C-C-Kupplungsreaktionen von Carbin- zu Alkin-Komplexen werden Bis(carbin)-Komplexe diskutiert – ein erster experimenteller Nachweis gelang nun bei der Umsetzung des kationischen Bis(carbin)-Komplexes **1** mit Brom oder Ethylisocyanid zu den Alkin-Komplexen **2** bzw. **3** (siehe auch Highlight auf S. 1139). Damit dürften die Voraussetzungen, unter denen auch Prozesse wie die katalytische Hydrierung von CO ablaufen, als prinzipiell geklärt gelten. Gegenion = BF_4^- .

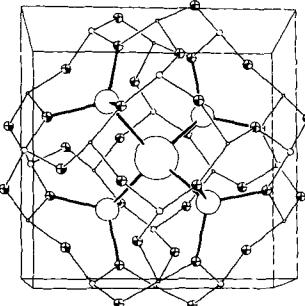


A. C. Filippou,* W. Grünleitner,
C. Völk, P. Kiprof

Angew. Chem. 103 (1991) 1188...1191

Metallzentrierte Kupplung von zwei Carbin- zu einem Alkin-Liganden

Kugelförmige Hohlräume mit eingelagerten tetraedrischen Li_4Br -Einheiten, die von regelmäßig angeordneten BeO_4^- - und PO_4^{3-} -Tetraedern umschlossen werden, liegen in $\text{Li}_8\text{Br}_2(\text{Be}_6\text{P}_6\text{O}_{24})$ vor (Strukturbild rechts). Dieses Beryllophosphat mit Sodalithstruktur ist durch Hydrothermalsynthese zugänglich und ein weiterer Beleg für die reichhaltige Strukturchemie von Molekularsieben, die auf Metallen der 2. Hauptgruppe basieren.

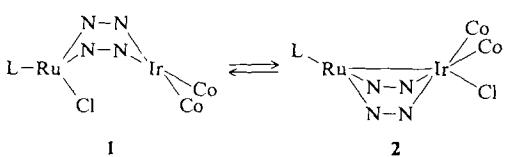


T. E. Gier, W. T. A. Harrison,
G. D. Stucky*

Angew. Chem. 103 (1991) 1191...1192

Synthese und Struktur einiger neuer Sodalithe: Lithiumhalogenoberyllophosphate und -arsenate

Durch **Wanderung eines Chloroliganden** isomerisiert der doppelt Pyrazolyl-verbrückte Zweikernkomplex **1** bereits unter sehr milden Bedingungen und reversibel zu **2**. Derartigen Isomerisierungen, die ohne Anlagerung oder Abspaltung von Liganden ablaufen, kommt zentrale Bedeutung im Zusammenhang mit der katalytischen Aktivität zweikerniger Metallkomplexe zu. L = *p*-Cymol, –N–N– symbolisiert die N-N-Einheit des Pyrazolylliganden.

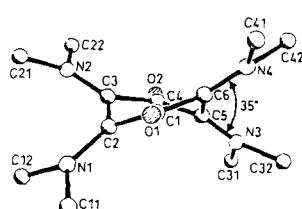


D. Carmona, J. Ferrer, A. Mendoza,
F. J. Lahoz, J. Reyes, L. A. Oro*

Angew. Chem. 103 (1991) 1192...1194

Reversible Isomerisierung des zweikernigen Komplexes $[(\eta^6-p\text{-Cymol})\text{RuCl}(\mu\text{-pz})_2\text{Ir}(\text{CO})_2]$ unter Bildung einer Ruthenium-Iridium-Bindung

Infolge der vier voluminösen $(\text{H}_3\text{C})_2\text{N}$ -Substituenten ist das Tetrakis(dimethylamino)-*p*-benzochinon-Molekül elektronenreich und sterisch überfüllt. Es hat eine Sesselkonformation, in der die O=C-Gruppen um 12° nach oben und unten aus der zentralen C_4 -Ebene ausgelenkt sind. Die Oxidation mit $\text{SbCl}_5/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ führt zu einem Dikation-bis(hexachloroantimonat), das durch Bildung zweier Cyaninketten $\text{R}_2\text{NC-C(O)-CNR}_2^{\oplus}$ zu einer twist-Konformation mit Diederwinkel von 35° verzerrt wird; gleichzeitig verlängern sich die Chinon-C=C-Bindungen von 137 auf 146 pm (Strukturbild rechts).



H. Bock*, K. Ruppert, C. Näther,
Z. Havlas

Angew. Chem. 103 (1991) 1194...1197

Strukturänderungen bei Zweifach-Oxidation von Tetrakis(dimethylamino)-*p*-benzochinon: Aus einer sterisch überfüllten, elektronenreichen Sessel-Verbindung wird ein twist-Dicyanin-Salz

Modellcharakter für den Verlauf der anionischen Styrol-Copolymerisation hat die Reduktion von 1,1-Diphenylethen mit Alkalimetallen zu 1,1,4,4-Tetraphenylbutan. Es gelang, Einkristalle der luftempfindlichen dianionischen Zwischenprodukte zu züchten und deren Struktur zu bestimmen. Die Strukturen der Butan-1,4-diid-Salze werden durch die Radianen der Gegenionen entscheidend beeinflusst: Im monomeren Dilithium-Kontaktionentriple liegt eine anti-periplanare $\text{C}^\ominus-\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}^\ominus$ -Kette vor. Demgegenüber besteht der Polymerstrang des Dinatriumsalzes aus Kontaktionenpaar-Anionen, welche intramolekulare Na^\oplus -Diphenylsandwicheinheiten mit synclinaler Butankonformation bilden und über weitere Ether-koordinierte Na^\oplus -Gegenionen verknüpft sind.

H. Bock*, K. Ruppert, Z. Havlas,
W. Bensch, W. Höhne, H. G. von Schnering*

Angew. Chem. 103 (1991) 1197...1200

Die Zweielektronen-Reduktion von 1,1'-Diphenylethen mit Lithium oder Natrium unter CC-Verknüpfung zu verschiedenartigen 1,1,4,4-Tetraphenylbutan-1,4-diid-Salzen – einem monomeren Dilithium-Kontaktionentriple und einer Polymerkette aus „Kohlenwasserstoff-Austern mit solvatisierten Natrium-Perlen“

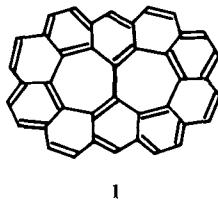
Die Umsetzung von reinem Si_4 mit elementarem Silicium in einem Kurzwegthermolyseofen bei 1200 K liefert SiI_2 , eines der wenigen bis jetzt unbekannten der 1638 dreiatomigen Moleküle aus den 13 wichtigsten Nichtmetallelementen. Die Zuordnung seines zur Charakterisierung verwendeten Photoelektronenspektrums, das sieben Banden enthält, gelingt mit Hilfe einer quasi-relativistischen Zweikomponenten-Pseudopotential-SCF-Berechnung mit DZP-Basisatz; die Koopmans-Defekte betragen weniger als ± 0.33 eV.

H. Bock*, M. Kremer, M. Dolg*,
H.-W. Preuß

Angew. Chem. 103 (1991) 1200...1202

SiI_2 , ein neues dreiatomiges Molekül mit relativistischem Touch

Aus zehn kondensierten Benzolringen um ein zentrales Bicyclo[5.5.0]dodecan-Gerüst und 40 π -Elektronen besteht das [7.7]Circulen 1. Diese Verbindung hat die Form eines Sattels und einer Acht und bildet stabile blaßorange Prismen mit einem Schmelzpunkt höher als 300 °C.



K. Yamamoto*, Y. Saitho, D. Iwaki,
T. Ooka

Angew. Chem. 103 (1991) 1202...1203

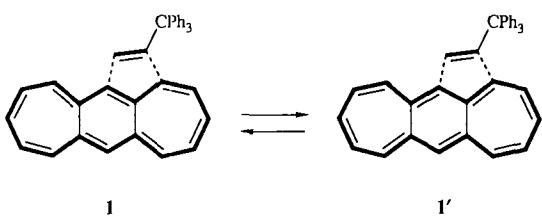
[7.7]Circulen, ein Molekül in Form einer Acht

Durch zwei Kekulé-Strukturen des bisher unbekannten Dicyclohepta[a,d]benzols lässt sich die Elektronenstruktur der Titelverbindung 1/1' am besten beschreiben. Das ausgedehnte π -Elektronensystem würde dabei durch die Triphenylmethyl-substituierte „externe“ Doppelbindung wenig gestört. 1/1' lässt sich in wenigen Schritten aus 4-Methylazulen synthetisieren, wobei eine elektrocyclische Reaktion unter Beteiligung von 14 π -Elektronen von zentraler Bedeutung ist.

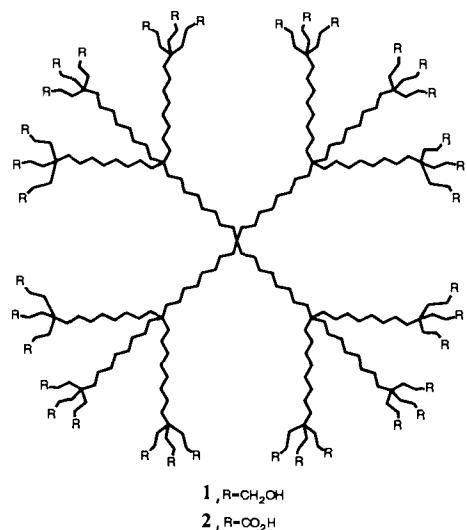
Y. Sugihara*, J. Saito, I. Murata*

Angew. Chem. 103 (1991) 1203...1205

2-Triphenylmethyldicyclohept[cd,g]inden: ein neuartiger, *cata-peri*-kondensierter, nicht alternierender Kohlenwasserstoff



Die Addition eines tertären Radikals an ein elektronenarmes Alken erwies sich als entscheidender Schritt bei der Synthese der quaterdirektionalen Kaskadenpolymere 1 und 2, die keine Heteroatome im Initiatorkern, in den Verzweigungscentren oder in den Repetiereinheiten haben. Lediglich die Peripherie ist hochfunktionalisiert.

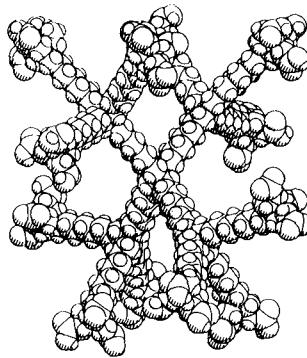


G. R. Newkome*, C. N. Moorefield,
G. R. Baker, A. L. Johnson, R. K. Behera

Angew. Chem. 103 (1991) 1205...1207

Alkan-Kaskadenpolymere mit einer Micellen-Topologie: Micellansäure-Derivate

Ein lipophiles Inneres und eine hydrophile Oberfläche charakterisieren Ammonium-[8^{2·3}]-micellanoate, bei denen es sich um Kaskadenpolymere handelt, die nur sp³-C-Atome und CH₂-Gruppen im Innern enthalten und CO₂⁹⁻-Gruppen an der Oberfläche. Die Micelleneigenschaften wurden durch Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie sowie durch Elektronen- und optische Fluoreszenzmikroskopie untersucht. Das Bild rechts zeigt eine „36-Carbonsäure“ in gestreckter Konformation.

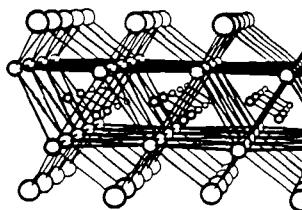


G. R. Newkome*, C. N. Moorefield,
G. R. Baker, M. J. Saunders,
S. H. Grossman

Angew. Chem. 103 (1991) **1207** ... 1209

Unimolekulare Micellen

Dicht gepackte Doppelschichten aus Metallatomen (M = Y, La, Lu), C₂-Gruppen in den von ihnen gebildeten Oktaederlücken und Schichten aus Halogenatomen (X) über denen der M-Atome, so läßt sich die rechts gezeigte Struktur der M₂C₂X₂-Phasen beschreiben. Der Befund, daß diese zweidimensional metallischen Systeme supraleitend werden können, kann sehr zum Verständnis der Attraktion zwischen Leitungselektronen in Supraleitern beitragen.



A. Simon*, H. Mattausch, R. Eger,
R. K. Kremer

Angew. Chem. 103 (1991) **1210** ... 1211

Supraleitung in Schichtverbindungen von Seltenerdcarbidhalogeniden

* Korrespondenzautor

Neue Bücher

Cyclophan-Chemie
F. Vögtle

M. Psiorz
Angew. Chem. 103 (1991) **1211** ... 1212

Polymer Solutions
H. Fujita

M. Schmidt
Angew. Chem. 103 (1991) **1212** ... 1213

Challenges in Synthetic Organic Chemistry
T. Mukaiyama

R. Neier
Angew. Chem. 103 (1991) **1213** ... 1213

**Chemical Oscillations and Instabilities.
Non-linear Chemical Kinetics**
P. Gray, S. K. Scott

F. W. Schneider
Angew. Chem. 103 (1991) **1213** ... 1214

Grundlagen und Praxis der Biotechnologie
H. Diekmann, H. Metz

J. Rohr
Angew. Chem. 103 (1991) **1214** ... 1215

**Selective Hydrocarbon Activation.
Principles and Progress.**
J. A. Davies, P. L. Watson, J. F. Lieberman, A. Greenberg

P. Hofmann
Angew. Chem. 103 (1991) **1215** ... 1217

Biocatalysis
D. A. Abramovicz

W.-D. Fessner
Angew. Chem. 103 (1991) **1217** ... 1217

Robert Robinson – Chemist Extraordinary
T. I. Williams

Lord Todd
Angew. Chem. 103 (1991) **1217** ... 1218

Autorenregister und Konkordanz A-303

Bezugsquellen A-331

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