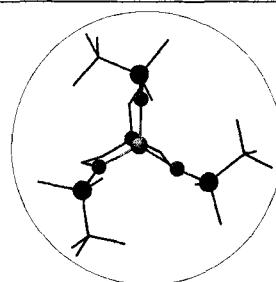


ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

104 (1992) 11

Das Titelbild zeigt ein Modell des trigonal-monopyramidalen Komplexes $[V\{[(t\text{BuMe}_2\text{Si})\tilde{\text{N}}\text{CH}_2\text{CH}_2]_3\text{N}\}]$ mit V = gelb, N = rot und Si = blau. Diese ungewöhnliche Koordinationsgeometrie wird durch den Triamidoliganden erzwungen, dessen sterisch anspruchsvolle Trialkylsilylsubstituenten auch vor einer Erhöhung der Koordinationszahl schützen. Komplexe mit dieser Geometrie könnten an der freien Koordinationsstelle eine Reihe von Substraten reversibel binden und somit katalytisch wirken. Mehr über die Synthese und Charakterisierung des Vanadium- sowie der analogen Titan-, Chrom-, Mangan- und Eisenkomplexe berichten R. R. Schrock et al. auf den Seiten 1510 ff.



Aufsätze

Stilbenoide Verbindungen und Licht: Im Detail noch wenig verstanden sind die photophysikalischen und -chemischen Grundlagen selbst von so einfach erscheinenden Prozessen wie der Z/E-Isomerisierung von Stilbenen. Das verhindert jedoch nicht, daß diese Verbindungen wegen ihrer optischen, elektrischen und optoelektrischen Eigenschaften zunehmend industriell genutzt werden. Anwendungen von Derivaten der Diaminostilbendisulfonsäure als optische Aufheller, z.B. für Textilien, reichen bis in die vierziger Jahre zurück. Als neuere, bereits praktizierte oder zukünftige Anwendungsbereiche seien Laserfarbstoffe, optische Datenspeicher, Photoleiter und photovernetzte Polymere genannt. Parallel zu diesen Entwicklungen liefern Methoden wie die Laserspektroskopie im Pico/Femtosekundenbereich sowie Jet-Studien neue Erkenntnisse über die Grundlagen der genutzten Prozesse.

H. Meier*

Angew. Chem. 1992, 104, 1425...1446

Die Photochemie stilbenoider Verbindungen und ihre materialwissenschaftlichen Aspekte

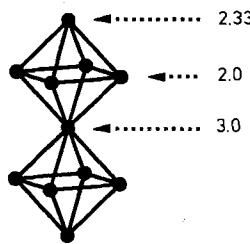
Von einer Laboratoriumskuriosität zu einer Industriechemikalie – diese Entwicklung haben die oftmals verblüffend stabilen Cubanderivate zwar noch nicht durchlaufen, aber ihre Eignung als Pharmazeutika, Treib- oder Sprengstoffe wird bereits erforscht. Das grundlegende Problem der Cubanchemie – die kontrollierte Funktionalisierung des Cubangerüsts – konnte durch Metallierung und Transmetallierung gelöst werden. Funktionelle Gruppen am Cubangerüst lassen sich mit klassischen Synthesemethoden problemlos modifizieren.

P. E. Eaton*

Angew. Chem. 1992, 104, 1447...1462

Cubane: Ausgangsverbindungen für die Chemie der neunziger Jahre und des nächsten Jahrhunderts

Oktaedrische Nb₆-Einheiten, isoliert oder zu ein-, zwei- oder dreidimensionalen Verbänden kondensiert, liegen in reduzierten Oxoniobaten vor, die somit den Weg bis zur NbO-Struktur mit allseitig spitzenverknüpften Nb₆-Oktaedern markieren. Die Analyse ihrer Bindungsverhältnisse ermöglicht eine Zuordnung von Elektronen für Nb-Atome unterschiedlicher Funktionalität (siehe z.B. Bild rechts) und damit die quantitative Voraussage optimaler Valenzelektronenkonzentrationen – wichtig für ein vertieftes Verständnis des elektrischen Verhaltens derartiger Verbindungen.



J. Köhler*, G. Svensson*, A. Simon*

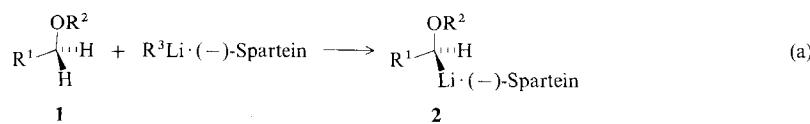
Angew. Chem. 1992, 104, 1463...1483

Reduzierte Oxoniobate mit Metallclustern

Highlights

Chiroptische Eigenschaften und Substratspezifität des von Kent et al. hergestellten D-Enantiomers der natürlichen HIV-Protease zeigen, daß sich die dreidimensionalen Strukturen von D- und L-Enzymen tatsächlich wie Bild und Spiegelbild verhalten – bei identischen Aminosäuresequenzen also wirklich die exakt gleiche Faltung zur Tertiärstruktur eintritt. Über die reine Grundlagenforschung hinaus sind D-Proteine auch aufgrund ihrer enzymatischen Stabilität für therapeutische Anwendungen von Interesse, und weitere Einsatzbereiche, beispielsweise in der Proteinkristallographie, zeichnen sich ab.

Mit Organolithiumverbindungen und dem chiralen Amin (–)-Spartein lassen sich nach D. Hoppe et al. Carbamate wie **1** in α -Stellung deprotonieren, wobei, wie exemplarisch in Gleichung (a) gezeigt, die entsprechenden chiralen Lithioverbindungen **2** entstehen. Diese reagieren in hoch stereoselektiven Reaktionen mit einer Vielzahl von Elektrophilen zu nichtracemischen, chiralen Verbindungen (siehe auch Zuschrift auf S. 1547 ff.). R¹ = Alkenyl, R² = C(O)NiPr₂, R³ = nBu.



G. Jung*

Angew. Chem. 1992, 104, 1484...1486

Proteine aus der D-chiralen Welt

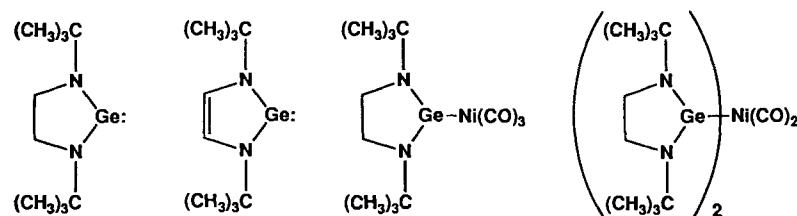
P. Knochel*

Angew. Chem. 1992, 104, 1486...1488

Asymmetrische Deprotonierung zur effizienten enantioselektiven Synthese von funktionalisierten sekundären Alkoholen

Zuschriften

Die neuen, bei 50 °C unzersetzt sublimierenden Germandiyle **1 und **2**** sind im Kristall, in Lösung und in der Gasphase monomer. Sie sind aus Germanium-dichlorid-1,4-Dioxan und den entsprechenden Lithiumdiamiden in hohen Ausbeuten zugänglich. Mit [Ni(CO)₄] reagiert **1** glatt zu **3** und **4**. Nach ab-initio-Rechnungen weist **2** eine cyclische π -Elektronen-Delokalisierung auf.



W. A. Herrmann*, M. Denk, J. Behm, W. Scherer, F.-R. Klingan, H. Bock, B. Solouki, M. Wagner

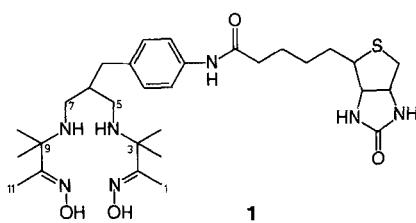
Angew. Chem. 1992, 104, 1489...1492

Stabile, cyclische Germandiyle („Cyclogermylene“): Herstellung, Molekülstruktur, Metallkomplexe und Thermolysen

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\$ 555.00/581.00 (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.

In vitro und in vivo sehr stabil
ist der Komplex aus ^{99m}Tc und dem Biotinderivat **1**, der wie Biotin eine hohe Affinität zu dem Glycoprotein Avidin aufweist. Er konnte – kombiniert mit einem nichtmarkierten Konjugat aus einem tumorspezifischen monoklonalen Antikörper und Avidin – erfolgreich zum Nachweis von Gehirntumoren eingesetzt werden.

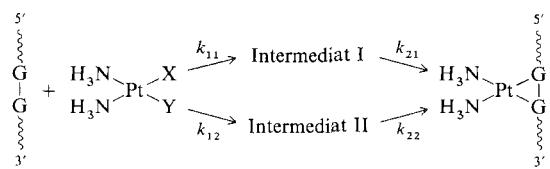


P. Koch, H. R. Mäcke*

Angew. Chem. 1992, 104, 1492...1494

Ein ^{99m}Tc -markiertes Biotinkonjugat in einer Tumor-„Pretargeting“-Methode mit monoklonalen Antikörpern

Warum reagiert Cisplatin bevorzugt mit GG-Einheiten in Oligonucleotiden? Der Antwort auf diese Frage ist man durch die Entwicklung einer neuen Methode näher gekommen, die es ermöglicht, die vier Geschwindigkeitskonstanten im Verlauf der Zwei-Schritt-Reaktion eines GpG enthaltenden Oligonucleotids mit cis - $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ zu bestimmen.



F. Gonnet, J. Kozelka*, J.-C. Chottard

Angew. Chem. 1992, 104, 1494...1496

Verknüpfung benachbarter Guaninreste in einem Oligonucleotid durch cis - $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$: kinetische Analyse der Zwei-Schritt-Reaktion

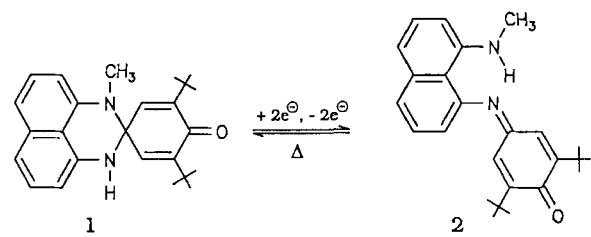
(2,2'-Bipyridyl)(pentamethylcyclopentadienyl)rhodium-Komplexe sind Homogenkatalysatoren für die Formiat-getriebene in-situ-Regeneration der Cofaktoren NADH und NADPH in enantioselektiven enzymatischen Reduktionen von Carbonylverbindungen. Am Beispiel der Reduktion von 4-Phenyl-2-butanon wurde diese nicht-enzymatische Cofaktorregeneration in Kombination mit vier NAD(P)H-abhängigen Alkohol-Dehydrogenasen getestet. Dabei konnten hohe Umsätze und hohe Enantioselektivitäten für die Bildung des (*S*)- und des (*R*)-Alkohols erzielt werden.

D. Westerhausen, S. Herrmann,
W. Hummel, E. Steckhan*

Angew. Chem. 1992, 104, 1496...1498

Formiat-getriebene, nicht-enzymatische NAD(P)H-Regeneration bei der durch Alkohol-Dehydrogenasen katalysierten stereoselektiven Reduktion von 4-Phenyl-2-butanon

Die Isomerisierung zwischen dem Spiroperimidin **1 und dem Chinonimin **2**** ist reversibel in einem mehrstufigen Prozeß schaltbar, wobei die Hinreaktion durch Elektronenübertragung und die Rückreaktion thermisch erfolgt. Die als Zwischenstufen auftretenden Radikal-anionen und Dianionen wurden identifiziert, und der Mechanismus der Reaktionskaskade wurde aufgeklärt.

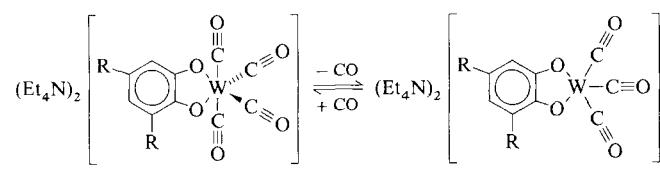


J. Salbeck, V. N. Komissarov,
V. I. Minkin, J. Daub*

Angew. Chem. 1992, 104, 1498...1501

Molekulares Schalten durch Elektronenübertragung – das Spiroperimidin/Chinonimin-System

Alkoxyliganden mit starkem π -Donor-Charakter stabilisieren koordinativ ungesättigte Organometallverbindungen. Dies belegen die beiden Komplexe **2** (formal je 16 Valenzelektronen), die mit den Edukten **1** im Gleichgewicht stehen, wobei für $R = t\text{Bu}$ **1** nur in CO-Atmosphäre rein vorliegt und **2** sogar kristallographisch charakterisiert werden konnte. $R = \text{H}, t\text{Bu}$.

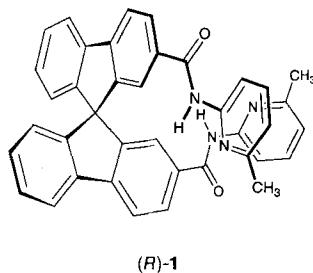


D. J. Darensbourg*, K. K. Klausmeyer,
B. L. Mueller, J. H. Reibenspies

Angew. Chem. 1992, 104, 1501...1503

Catecholate als σ - und π -Donor-Liganden: $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{W}(\text{CO})_4(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4)]$ und das durch CO-Abspaltung entstehende 16-Valenzelektronen-Analogon

Die in 2- und 2'-Stellung mit Amidopyridin-Gruppen funktionalisierten 9,9'-Spirobifluoren-Rezeptoren (*R*- und (*S*)-1**) komplexieren chirale Dicarbonsäuren über Wasserstoffbrücken in Chloroform enantioselektiv. Die *N*-geschützten sauren Aminosäuren L-Asparagin- und L-Glutaminsäure bevorzugen dabei interessanterweise die Bindung an enantiomere Werte. Ähnlich funktionalisierte 1,1'-Binaphthyl-Rezeptoren zeigen kaum Enantioselektivität in der Komplexbildung chiraler Dicarbonsäuren.**

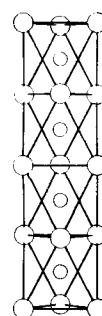


V. Alcazar, F. Diederich*

Angew. Chem. 1992, 104, 1503...1505

Enantioselektive Komplexbildung chiraler Dicarbonsäuren in funktionalisierten spaltenförmigen 9,9'-Spirobifluorenen

Säulen aus flächenverknüpften, N-zentrierten, trigonalen Ba_6 -Antiprismen (Bild rechts) und Na-Atome zwischen den Säulen, so lässt sich die Struktur der Titelverbindung beschreiben. Die von N-Atomen zentrierten Säulen der Ba-Atome ($[\text{Ba}^{2+}]_3\text{N}^{3-})3\text{e}^-$, weisen im Innern ionische, auf der „Haut“ aber sowie zwischen den Säulen und den Na-Atomen metallische Bindung auf, die zu dem insgesamt metallischen Charakter der Verbindung führt.



P. E. Rauch, A. Simon*

Angew. Chem. 1992, 104, 1505...1506

Das neue Subnitrid NaBa_3N – eine Erweiterung der Alkalimetallsuboxid-Chemie

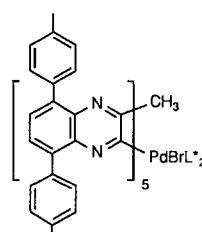
Naßchemisch zugänglich wurden Bis(η^6 -aren)titan(0)-Komplexe durch Reduktion von TiCl_4 mit dem Borat $[\text{BEt}_3\text{H}]^-$ im jeweiligen Aren als Lösungsmittel. Arbeitet man dagegen in THF, so entsteht lösliches „ TiH_2 “, das beim Trocknen H_2 verliert und schließlich als $\text{Ti} \cdot 0.5\text{THF}$ mit wechselndem Restwasserstoffgehalt formuliert werden kann. Röntgenphotoelektronenspektroskopie und EXAFS-Analyse stützen die Annahme von Titan in der angenäherten Oxidationsstufe 0.

H. Bönnemann*, B. Korall

Angew. Chem. 1992, 104, 1506...1508

Etherlösliches Ti^0 und Bis(η^6 -aren)titan(0)-Komplexe durch Reduktion von TiCl_4 mit Triethylhydroborat

In Diastereomere spaltbar ist das polymerisationsaktive Pentamer **1, das aus dem entsprechenden 1,2-Diisocyanaren und dem chiralen Pd-Komplex *trans*-[$\text{PdBr}(\text{CH}_3)\text{L}^*$] als helikales Molekül erhalten wurde. Mit diastereomerenreinem **1** als Initiator und einem weiteren 1,2-Diisocyanaren kann enantioselektiv ein helikales Poly(chinoxalin-2,3-diylen) hergestellt werden. $\text{L}^* = \text{PPh}[(S)\text{-2-methylbutyl}]_2$.**

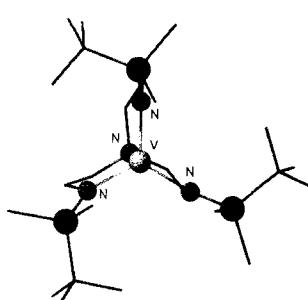


Y. Ito*, E. Ihara, M. Murakami

Angew. Chem. 1992, 104, 1508...1510

Enantioselektive Polymerisation von 1,2-Diisocyanaren zu optisch aktiven Poly(chinoxalin-2,3-diylen) mit helikaler Konformation

Sperrigkeit und Mehrzähligkeit des Liganden stabilisieren die ungewöhnliche trigonal-monopyramidal Koordinationsgeometrie in den Titelkomplexen. Diese wurden auf einem „reduktiven“ (Ti, V), einem „direkten“ (Cr, Fe) oder einem „oxidativen“ Weg (Mn) erhalten. Der V-Komplex wurde kristallographisch charakterisiert (Bild rechts).

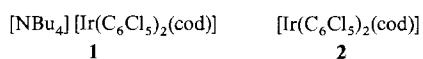


C. C. Cummins, J. Lee,
R. R. Schrock*, W. M. Davis

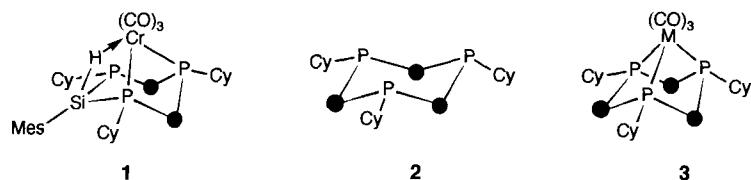
Angew. Chem. 1992, 104, 1510...1512

Trigonal-monopyramidal M^{III} -Komplexe des Typs $[\text{M}(\text{N}_3\text{N})]$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}; \text{N}_3\text{N} = [(t\text{BuMe}_2\text{Si})\ddot{\text{N}}\text{CH}_2\text{CH}_2]_3\text{N}$)

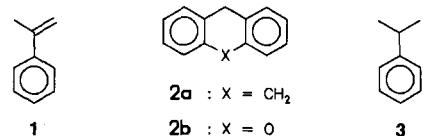
Unerwartet stabil ist 2, der erste einkernige Ir^{II}-Komplex mit ausschließlich über C-Atome gebundenen Liganden. **2** entsteht bei der Oxidation von **1** mit I₂ oder Ag⁺ und ist quadratisch-planar gebaut mit annähernd um 90° gegen die Ebene gedrehten Phenylringen. Die Abstände der *ortho*-Cl-Atome zum Metallzentrum sind relativ kurz, was eine mögliche Ursache der Stabilität von **2** sein könnte. cod = 1,5-Cyclooctadien.



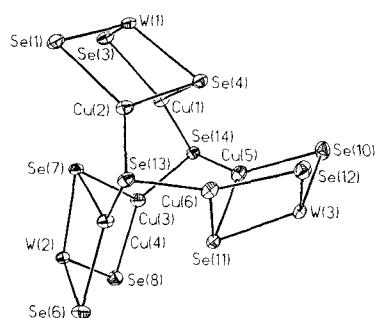
Die Si-H-Bindung als Ersatz für ein Phosphoratom zur Koordination des Metallzentrums im Cr-Komplex **1**, das ist das überraschende Resultat der Umsetzung des hexaorganosubstituierten P₃Si₃-Liganden **2** mit [Cr(CO)₃] (● in **1** und 2 = SiHMes). In **1** liegt eine Si,H,Cr-Dreizentren-Dreielektronen-Bindung vor, die den Fall einer sehr schwachen Si-H-Aktivierung repräsentiert. Entscheidend für die ungewöhnliche Komplexierung sind die Mesitylsubstituenten und das kleine Metallzentrum. Dies belegt die Bildung der Komplexe **3**, bei denen Cr durch Mo und/oder Mesityl durch Phenyl ersetzt ist.



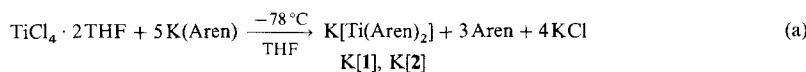
Unter Bildung von Cumol 3 wird bei 270–310 °C nahezu quantitativ Wasserstoff von Dihydroanthracen **2a** oder Xanthen **2b** auf α-Methylstyrol **1** übertragen. Der Primärsschritt dieser Reaktion ist das erste Beispiel einer in Lösung stöchiometrisch stattfindenden bimolekularen molekülinduzierten Radikalbildung (ESR-Nachweis) unter H-Übertragung. Dieser Reaktionstyp wurde mehrfach als Startschritt von Kettenreaktionen wie der thermischen Styrolpolymerisation postuliert.



Aus zwei ekliptisch stehenden Cu₃-Dreiecken, drei μ₃-verbrückenden WSe₄²⁻-Einheiten (im Strukturbild rechts je ein Se weggelassen) und zwei μ₃-überdachenden Se-Atomen ist das Titelanion aufgebaut, das aus einem cubanartigen Cu-Se-W-Cluster durch Behandlung mit Li₂Se erhalten wurde. Es ist das erste Folgeprodukt eines anorganischen Cubans und ein Beispiel für die strukturellen Möglichkeiten bei den noch wenig erforschten Selenidometallaten.



Durch Reduktion von Titanetrachlorid mit Aren-Radikalanionen (als Biphenyl- oder 4,4'-Di-*tert*-butylbiphenylkalium) sind, wie in Gleichung (a) zusammengefaßt, in hohen Ausbeuten die entsprechenden Bis(aren)titanate(1-) K[**1**] bzw. K[**2**] zugänglich, die als K[2.2.2]Cryptand-Komplexe auch strukturell charakterisiert werden konnten. Die Oxidation von K[**1**] und K[**2**] mit I₂ führte zu den entsprechenden neutralen Bis(aren)titan-Komplexen. Derartige Metallocene waren bisher nur durch Metall-Ligand-Cokondensation oder durch Reaktionen unter Einwirkung von Ultraschall zugänglich.



M. P. García*, M. V. Jiménez, L. A. Oro, F. J. Lahoz, P. J. Alonso

Angew. Chem. **1992**, *104*, 1512...1514

Ein paramagnetischer, einkerniger metallorganischer Iridium(II)-Komplex:
[Ir(C₆Cl₅)₂(cod)]

M. Drieß*, M. Reisgys, H. Pritzkow

Angew. Chem. **1992**, *104*, 1514...1516

Triphosphatrisilacyclohexane als dreizähnige Coronanden in Cr- und Mo-Komplexen: frühes Stadium der Si-H-Aktivierung versus Phosphankoordination

C. Rüchardt*, M. Gerst, M. Nölke

Angew. Chem. **1992**, *104*, 1516...1518

Nichtkatalysierte Transferhydrierung von α-Methylstyrol durch Dihydroanthracen oder Xanthen als Radikalreaktion

C. C. Christuk, M. A. Ansari,
J. A. Ibers*

Angew. Chem. **1992**, *104*, 1519...1520

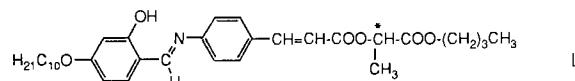
Das Anion $[(\mu_3\text{-WSe}_4)_3(\mu_3\text{-Se})_2(\text{Cu}_3)_2]^{4-}$, ein anorganischer Cluster mit Windradstruktur

D. W. Blackburn, D. Britton, J. E. Ellis*

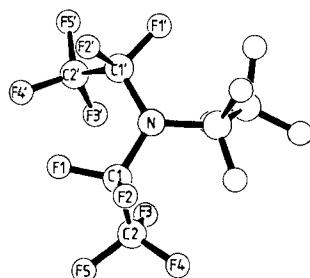
Angew. Chem. **1992**, *104*, 1520...1523

Ein neuartiger Zugang zu Bis(aren)titan(0)- und -(−1)-Komplexen; Struktur von Bis(aren)titanaten(1−)

Cu²⁺ und VO²⁺ sind die paramagnetischen Zentren der ferroelektrischen Komplexe ML₂, die beide eine S_C-Mesophase aufweisen. Die spontane Polarisierung dieser ersten paramagnetischen ferroelektrischen Flüssigkristalle beträgt 23 bzw. 20 nC cm⁻².

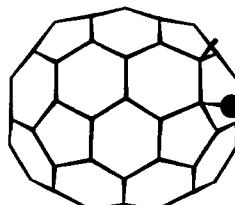


Ein **nahezu ebenes NC₃-Gerüst**, stark aufgeweitete N-C-C-Winkel und verlängerte N-C- und C-C-Bindungen – das sind die Folgen der dichten Packung von Fluoratomen in der Titelverbindung, deren Struktur (Bild rechts) durch Elektronenbeugung in der Gasphase bestimmt wurde. Die strukturellen Eigenchaften stehen in engem Zusammenhang mit den chemischen Eigenschaften dieses Amins.

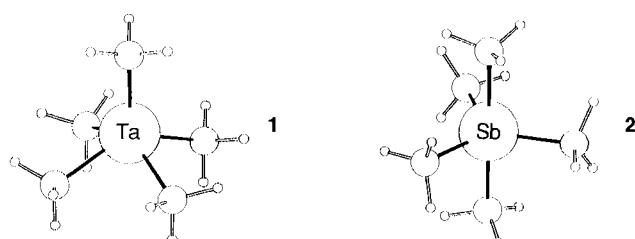


Ein **neuer Weg zur Lösung von Festkörperstrukturen** – vor allem wenn die Verbindungen nur pulvelförmig erhältlich sind – wird in dieser Arbeit aufgezeigt. Eine Kombination aus Elektronenmikroskopie, Elektronenbeugung, Moleküllmodellbau und Computersimulation der energieärmsten Struktur ermöglichte die Aufklärung der Struktur Mg- und Zn-substituierter, katalytisch aktiver Alumophosphate, die den Strukturen eines unsubstituierten Alumophosphats (ALPO-5) und des Zeoliths Cancrinit Na₆[Al₆Si₆O₂₄]CaCO₃ · 2H₂O ähneln.

Wesentlich komplexer als im Falle von C₆₀ ist die Situation bei der Addition von Nucleophilen NuH an höhere Fullerene wie C₇₀ – Hunderte von C₇₀NuH-Isomeren sind denkbar. Eine effiziente, zuverlässige Suche nach stabilen Isomeren ist mit semiempirischen Rechnungen (Nu = H⁻, Me⁻, tBu⁻) möglich. Deren Ergebnisse weisen das „2/2“-Isomer (rechts) als das stabilste aus; auch 1,4-Additionsprodukte sind zu erwarten.



Unerwartete Ligandenanordnungen für fünffach koordinierte d⁰-Metallkomplexe sind das Ergebnis theoretischer und experimenteller Studien. Ab-initio-Rechnungen an [TaH₅] und [Ta(CH₃)₅] **1** zeigen, daß in beiden Fällen die quadratisch-pyramidalen Koordination gegenüber der üblichen trigonal-bipyramidalen bevorzugt ist, was im Falle des Pentamethylkomplexes durch Elektronenbeugung in der Gasphase bestätigt wurde. Die Hauptgruppenelement-Verbindung [Sb(CH₃)₅] **2** ist dagegen trigonal-bipyramidal gebaut, aber nur durch eine kleine Energiebarriere von der quadratisch-pyramidalen Form getrennt.



M. Marcos*, J. L. Serrano, T. Sierra,
M. J. Giménez

Angew. Chem. **1992**, *104*, 1523...1524

Paramagnetische S_C-Materialien: eine neue Klasse ferroelektrischer Flüssigkristalle

M. Gaenslen, U. Groß,
H. Oberhammer*, S. Rüdiger*

Angew. Chem. **1992**, *104*, 1525...1526

Perfluortriethylamin: ein Amin mit ungewöhnlicher Struktur und Reaktivität

P. A. Wright, S. Natarajan,
J. M. Thomas*, R. G. Bell,
P. L. Gai-Boyes, R. H. Jones, J. Chen

Angew. Chem. **1992**, *104*, 1526...1529

Lösung der Struktur eines metallsubstituierten Alumophosphatkatalysators durch Elektronenmikroskopie, Computersimulation und Pulver-Röntgenbeugungsuntersuchung

H. R. Karfunkel*, A. Hirsch

Angew. Chem. **1992**, *104*, 1529...1531

Produktvoraussagen bei nucleophilen Additionen an C₇₀

T. A. Albright*, H. Tang

Angew. Chem. **1992**, *104*, 1532...1534

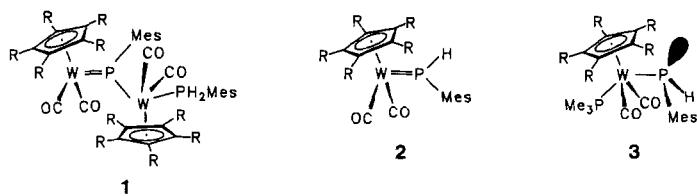
Die Struktur von Pentamethyltantal

C. Pulham, A. Haaland*, A. Hammel,
K. Rypdal, H. P. Verne, H. V. Volden

Angew. Chem. **1992**, *104*, 1534...1537

Die Strukturen von Pentamethyltantal und Pentamethylantimon: eine quadratische Pyramide bzw. eine trigonale Bipyramide

Ein 15- und ein 17-Elektronen-Metallkomplexfragment stabilisieren die MesP-Einheit (Mes = 2,4,6-Trimethylphenyl) in den Zweikernkomplexen **1** ($R = H, Me$). Diese lassen sich als Dimerisierungsprodukt der instabilen, P-H-funktionalen Phospheniumkomplexe **2** auffassen, die mit Me_3P als Metalliophosphane **3** abgefangen werden können.

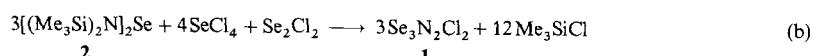
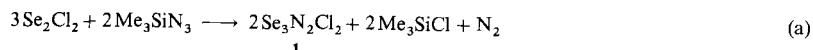


W. Malisch*, U.-A. Hirth, T. A. Bright,
H. Käb, T. S. Ertel, S. Hückmann,
H. Bertagnolli

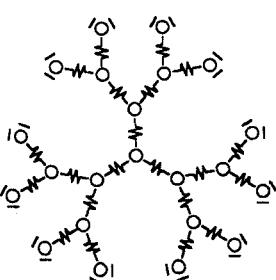
Angew. Chem. 1992, 104, 1537...1539

Neuartige Phosphiniden-Zweikernverbindungen durch Dimerisierung der P-H-funktionalen Phospheniumkomplexe $[C_5R_5(CO)_2W=PH(Mes)]$ ($R = H, Me$)

Nicht die binäre Verbindung Tetraselendinitrid, ist, wie berichtet, das Produkt der Umsetzung von Trimethylsilylazid und Diselendichlorid in Dichlormethan, sondern $Se_3N_2Cl_2$ **1** [Gl. (a)]. **1** ist quantitativ in reiner Form auch aus dem Selan **2** und Selentetrachlorid/Diselendichlorid erhältlich [Gl. (b)] und als Synthesebaustein in der noch wenig entwickelten Se-N-Chemie von Interesse.



An elektronische Schaltkreise erinnert das Bild rechts eher als an eine chemische Formel. Es symbolisiert jedoch einen Ru_{22} -Komplex, wobei die Kreise für Metallzentren, die Sägezahnkurven für verbrückende und die Striche für terminale Liganden stehen. Der Ru_{22} -Komplex, der zur Klasse der Kaskadenverbindungen (Arborole/Dendrimere) gehört, ist der bisher größte Komplex vom Werner-Typ.

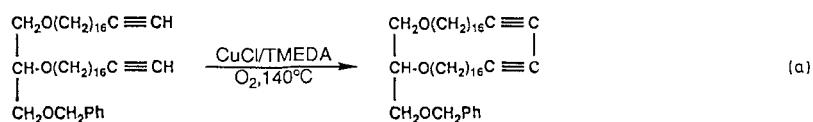


J. Siivari, T. Chivers*, R. Laitinen

Angew. Chem. 1992, 104, 1539...1540

$Se_3N_2Cl_2$, ein neuartiges Selen-Stickstoff-Chlorid: „ Se_4N_2 “ nochmals untersucht

Eine Hochtemperatur-Glaser-Kupplung ermöglicht die effiziente Synthese von Lipiden mit „Gigantocyclen“, wie Reaktion (a) exemplarisch zeigt (Ausbeute 77%). Bei Makrocyclen denkt man gewöhnlich an Verbindungen mit zwölf bis zwanzig Ringgliedern; für noch größere Ringe wird der Begriff Gigantocyclen vorgeschlagen.

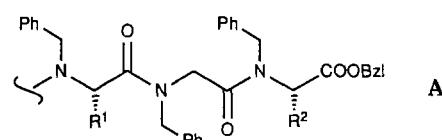


F. M. Menger*, S. Brocchini, X. Chen ·

Angew. Chem. 1992, 104, 1542...1543

Hocheffiziente Synthese von Lipiden mit Riesenringen

Auch schwer lösliche Peptide lassen sich mit P4-Phosphazenebase/Benzylbromid perbenzylieren. Die Produkte vom Typ **A** sind in organischen Solventien sehr gut löslich und eignen sich für Umwandlungen zur Modifikation des Peptidgerüstes. Debenzylierung gelingt mit Natrium in flüssigem Ammoniak.

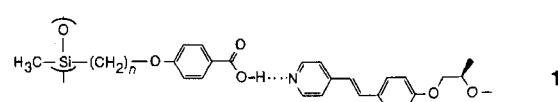


T. Pietzonka, D. Seebach*

Angew. Chem. 1992, 104, 1543...1545

N-Perbenzylierung von Oligopeptiden mit der P4-Phosphazenebase; eine neue Schutzgruppentechnik zur Modifikation und Solubilisierung von Peptiden in unpolaren organischen Lösungsmitteln

Achirale Polysiloxane mit para-Alkoxybenzoësäure-Seitengruppen können über Wasserstoffbrückenbindungen viele Moleküle eines optisch aktiven *trans*-Stilbazols binden. Das durch Selbstorganisation resultierende System **1** zeigt ferroelektrische Eigenschaften, die sich über die Zahl der Stilbazoleinheiten pro Polymermolekül und die Länge der $(CH_2)_n$ -Spacer steuern lassen.

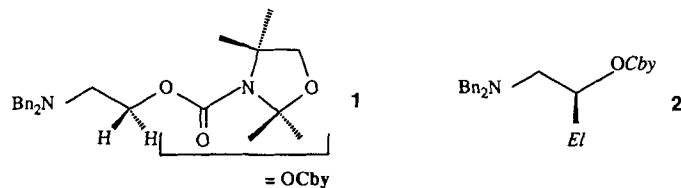


U. Kumar, J. M. J. Fréchet*, T. Kato,
S. Ujiie, K. Iimura

Angew. Chem. 1992, 104, 1545...1547

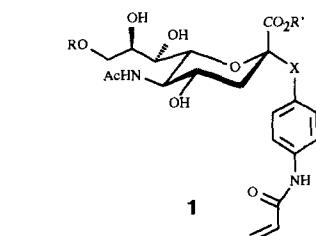
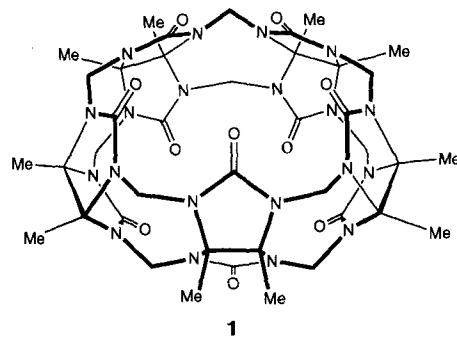
Induktion von Ferroelektrizität in Polymerensystemen durch Wasserstoffbrückenbindungen

Durch Bindungsknüpfung am Sauerstoff-substituierten C-Atom, wobei dieses als Nucleophil fungiert, sind stereoisomerenreine β -Aminoalkohole zugänglich. Im Falle der Umsetzungen von *O*-Carbamaten achiraler 2-(Dibenzylamino)alkohole (z.B. **1** → **2**) verlaufen die Reaktionen unter reagensbestimmter Stereokontrolle. Ist dagegen bereits ein stereoogenes Zentrum in β -Stellung vorhanden, so wird der stereochemische Verlauf von Deprotonierung und Substitution vom Substrat bestimmt. In beiden Fällen treten als Zwischenstufen konfigurationsstabile α -Acyloxy- β -amino-Carbanionen auf. El = Elektrophil.

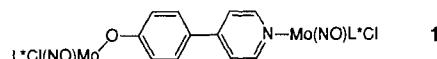


Man muß auch warten können, um Erfolg zu haben. Einmal mehr demonstrieren dies die Synthese der Titelverbindung **1** aus Dimethylglycoluril und Formaldehyd in kochender Salzsäure und die Strukturaufklärung dieses neuen molekularen Rezeptors. Die Kristallisierung von **1** aus verdünnter Salpetersäure benötigte zwölf Monate!

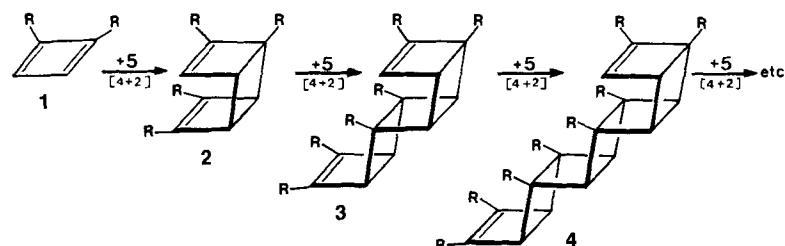
N-acryloylierte Thioglycoside der Sialinsäure, z.B. **1**, können mit Acrylsäureamid zu Glycopolymeren umgesetzt werden. Diese hemmen die Bindung von Influenza-C-Viren, sind aber gegen die virale Esterase resistent, was sie als Grundlage von Medikamenten zur Bekämpfung von Influenza-C-Infektionen interessant macht. X = S, R = H, R' = Me.



Lokalisation versus Delokalisation: Im zweikernigen asymmetrischen Mo-Komplex **1** genügt eine einfache Einelektronenreduktion mit Cobaltocen, um von einem System mit lokalisierten zu einem mit delokalisierten Elektronen zu gelangen. Während laut ESR-Spektrum das ungepaarte Elektron im 17e-16e-Komplex **1** am N-koordinierten Mo-Zentrum lokalisiert ist, findet im 17e-17e-Diradikal **1**⁻ ein rascher Platzwechsel der beiden ungepaarten Elektronen statt, für den als untere Geschwindigkeitsgrenze 4×10^7 Hz ermittelt wurde. L* = Hydro-tris(3,5-dimethylpyrazolyl)borat.



Sukzessive [4+2]-Cycloadditionen von 1,2-Cyclobutadienedicarbonsäuredimethylester **1**, erst mit sich selbst und dann mit dem jeweils nächsthöheren Addukt **2** und **3**, ergeben das [7]-Ladderan **4**. Die [n]-Ladderane **2**–**4** interessieren aufgrund ihres schwachen σ -Gerüsts und der stark unterschiedlichen Polarität der beiden Molekülseiten. R = CO₂Me.



J. Schwerdtfeger, D. Hoppe*

Angew. Chem. 1992, 104, 1547...1549

Stereoselektive Erzeugung von 1-Acyloxy-2-amino-Carbanionen durch Deprotonierung; Synthese von enantio- und diastereomerenreinen β -Aminoalkoholen

A. Flinn, G. C. Hough, J. F. Stoddart*, D. J. Williams

Angew. Chem. 1992, 104, 1550...1551

Decamethylcucurbit[5]uril

R. Roy*, F. O. Andersson, G. Harms, S. Kelm, R. Schauer

Angew. Chem. 1992, 104, 1551...1554

Synthese Esterase-beständiger, 9-O-acetylierter Polysialoside als Inhibitoren des Influenza-C-Virus-Hämagglyutinins

A. Das, J. C. Jeffery, J. P. Maher, J. A. McCleverty*, E. Schatz, M. D. Ward*, G. Wollermann

Angew. Chem. 1992, 104, 1554...1556

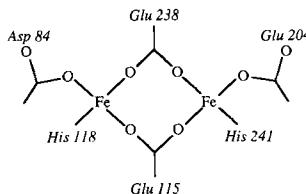
Ein- und zweikernige Molybdänkomplexe von 4-(4-Hydroxyphenyl)pyridin: Metall-Metall-Wechselwirkungen über einen asymmetrischen verbrückenden Liganden

G. Mehta*, M. B. Viswanath, G. N. Sastry, E. D. Jemmis*, D. S. Reddy, A. C. Kunwar*

Angew. Chem. 1992, 104, 1557...1558

Auf dem Weg zu höheren Ladderanen: Oligomerisierung eines Cyclobutadienlderivates

Ein zweifach carboxylatoverbrücktes Di-eisen(II)-Zentrum (Bild rechts) scheint, den Ergebnissen magnetischer Messungen zufolge, in reduzierter Ribonucleotid-Reduktase vorzuliegen: Die starke antiferromagnetische Kopplung der Eisen(III)-Zentren in der oxidierten Form, die in Einklang mit einer Oxo-brücke ist, tritt in der reduzierten Form nicht mehr auf, und man kann daher postulieren, daß die Oxo-brücke während der Reduktion zur Aquabrücke wird und schließlich, nach ihrer Abspaltung, die rechts gezeigte Struktureinheit entsteht.



M. Atta, C. Scheer, P. H. Fries,
M. Fontecave, J.-M. Latour*

Angew. Chem. **1992, 104,** 1558...1561

Multifeld-Sättigungsmagnetisierungsmessungen an oxidiertem und reduziertem Ribonucleotid-Reduktase aus *Escherichia coli*

* Korrespondenzautor

Neue Bücher

Biotechnology. A Multi-Volume Comprehensive Treatise.
Vol. 4. Measuring, Modelling and Control
K. Schügerl

K. Drauz
Angew. Chem. **1992, 104,** 1561

Chemische Sensoren
F. Oehme

R. Holze
Angew. Chem. **1992, 104,** 1562

Design and Optimization in Organic Synthesis
R. Carlson

A. Orth
Angew. Chem. **1992, 104,** 1562

HPLC of Proteins, Peptides and Polynucleotides. Contemporary Topics and Applications
M. T. W. Hearn

C. Schwer
Angew. Chem. **1992, 104,** 1563

Photochemical Technology
A. M. Braun, M.-T. Maurette, E. Oliveros

D. I. Schuster
Angew. Chem. **1992, 104,** 1563

Band Theory of Solids. An Introduction from the Point of View of Symmetry
S. L. Altmann

M. C. Böhm
Angew. Chem. **1992, 104,** 1564

Transition Metal Nuclear Magnetic Resonance
P. S. Pregosin

F. H. Köhler
Angew. Chem. **1992, 104,** 1565

Molecular Electronics
G. J. Ashwell

H. C. Wolf
Angew. Chem. **1992, 104,** 1565

Inorganic Chemical Nomenclature
B. P. Block, W. H. Powell, W. C. Fernelius

G. Karger
Angew. Chem. **1992, 104,** 1566

Dictionary of Plants Containing Secondary Metabolites
J. S. Glasby

G. Adam
Angew. Chem. **1992, 104,** 1567

Kinetics and Mechanism of Reactions of Transition Metal Complexes
R. G. Wilkins

R. van Eldik
Angew. Chem. **1992, 104,** 1568

Chemische Ökotoxikologie
H. Parlar, D. Angerhöfer

M. Herrchen
Angew. Chem. **1992, 104,** 1568

Iron Oxides in the Laboratory. Preparation and Characterization
U. Schwertmann, R. M. Cornell

D. H. Büß
Angew. Chem. **1992, 104,** 1569

Chemical Evolution. Origin of the Elements, Molecules and Living Systems
S. F. Mason

W. Ebeling
Angew. Chem. **1992, 104,** 1569

The World of Peptides. A Brief History of Peptide Chemistry
T. Wieland, M. Bodanszky

H. Jeschkeit
Angew. Chem. **1992, 104,** 1570

New Methods of Polymer Synthesis
J. R. Ebdon

M. Klapper
Angew. Chem. **1992, 104,** 1570

Microscopy B. W. Rossiter, J. F. Hamilton	W. Mertin <i>Angew. Chem.</i> 1992, 104, 1571
Photochemistry in Organized and Constrained Media V. Ramamurthy	T. Rumbach <i>Angew. Chem.</i> 1992, 104, 1572
Intermolecular Forces. An Introduction to Modern Methods and Results P. L. Huyskens, W. A. P. Luck, T. Zeegers-Huyskens	H. Krause <i>Angew. Chem.</i> 1992, 104, 1573
My 132 Semesters of Chemistry Studies. Vladimir Prelog	G. B. Kauffman <i>Angew. Chem.</i> 1992, 104, 1574
Vortragen in Naturwissenschaft, Technik und Medizin H. F. Ebel, C. Bliefert	B. Schrader <i>Angew. Chem.</i> 1992, 104, 1575

Autorenregister und Konkordanz A-369

Neue Geräte A-373

Bezugsquellen A-384

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

ANGEWANDTE CHEMIE

Kuratorium: H. Harnisch, H. Brunner, K. Cammann,
G. Ertl, D. Oesterhelt, H. Offermanns, H. Paulsen,
H.-J. Quadbeck-Seeger, C. Rüchardt, H. Rudolph, D. Seebach,
A. Simon, G. Wegner, E.-L. Winnacker

Chefredaktion: Peter Görlitz

Redaktion: Gerhard Karger, Gudrun Walter,
Elisabeth Weber (Chefin vom Dienst), Eva Schweikart
(Redaktionsassistentin)

Sekretariat: Claudia Heilmann

Herstellung: Margitta Schmitt

Anzeigen: Norbert Schippel

Redaktion:

Postfach 101161, W-6940 Weinheim
Tel. (0 6201) 60 63 15 · Telefax (0 6201) 60 63 28
E-Mail Z16@DHDURZ2 in EARN Bitnet

Anzeigenabteilung:

Postfach 101161, W-6940 Weinheim
Tel. (0 6201) 60 63 12 · Telefax (0 6201) 60 63 28

Verlag:

VCH, Postfach 101161, W-6940 Weinheim
Tel. (0 6201) 60 63 0 · Telefax (0 6201) 60 63 28
Telex 465 516 vchwh d

Erscheinungsweise: Monatlich.

Bezugspreise (incl. Versandkosten; für 1993 in Klammern):

Jahresbezugspreis	DM 870.00 (940.00)
Einzelheft	DM 83.00 (90.00)
Für Mitglieder der Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh):	
Institutionelle Mitglieder	DM 770.00 (840.00)
Ordentliche Mitglieder	DM 280.00 (288.00)
Studentische Mitglieder	DM 125.00 (128.00)

Bestellungen richten Sie bitte an Ihre Buchhandlung oder unmittelbar an den Verlag. GDCh-Mitglieder können die Zeitschrift nur direkt vom Verlag beziehen.

Lieferung: Im Gebiet der Bundesrepublik Deutschland durch Postzeitungsvertrieb oder durch den Sortimentsbuchhandel, ins Ausland direkt unter Kreuzband oder ebenfalls durch den Sortimentsbuchhandel. Lieferung erfolgt auf Rechnung und Gefahr des Empfängers. Gerichtsstand und Erfüllungsort: Weinheim.

Adressenänderungen und Reklamationen teilen Sie bitte Ihrer Buchhandlung oder dem Verlag umgehend mit.

Abbestellungen sind nur zum Ende eines Kalenderjahres möglich und müssen spätestens drei Monate vor diesem Termin beim Verlag eingehen.

Gedruckt auf säurefreiem und chlorfrei gebleichtem Papier.

Hinweise für Autoren und eine Manuskript-Checkliste finden Sie im Januarheft nach dem Inhaltsverzeichnis.