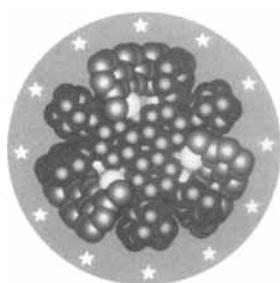


ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

105 (1993) 1

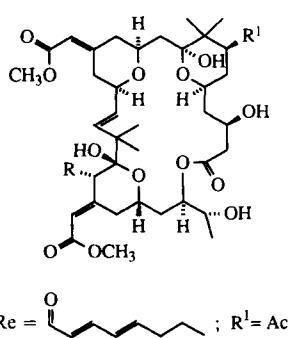
Das **Titelbild** zeigt die Struktur eines Überkomplexes, der durch Selbstorganisation von sechs Cu¹-Ionen (rot), drei Quaterpyridin- (blau) und zwei Hexaazatriphenylen-Ligandmolekülen (gelb) entstanden ist. Falls ein geeignetes Substrat während der Selbstorganisation spontan und selektiv in den Hohlraum des Komplexes eingeschlossen werden könnte, würde dies das Zusammenfinden von 12 (!) Partnern in einer „Wahlgemeinschaft“ (elective community, EC) bedeuten, ein in der Tat zeitgemäßer Vorgang, an den auch die Europaflagge im Hintergrund erinnert. Mehr über die Synthese und die Eigenschaften des Elf-Komponenten-Überkomplexes berichten J.-M. Lehn et al. auf S. 92ff.



Daß wir diesen Komplex auf dem Januarheft des Jahres 1993 präsentieren können, freut uns besonders, versteht sich die ANGEWANDTE CHEMIE doch schon lange als europäische und internationale Chemiezeitschrift. Im vergangenen Jahrzehnt hat der Anteil an Manuskripten aus dem europäischen und überseeischen Ausland sehr stark zugenommen – von ca. 20 auf 56% –, und das bei steigender Qualität der Manuskripte. 1992 kamen ca. 70% der Manuskripte aus Westeuropa, 20% aus den USA, 7% aus Japan und der Rest aus ca. zehn anderen Ländern. Im Europajahr 1993 möchten wir auf dem eingeschlagenen Weg weiter voranschreiten und unseren kleinen Beitrag dazu leisten, Grenzen zu überbrücken und zu Fall zu bringen. Als Forscher denkt man bei „Grenzen“ sowieso kaum an Landes-, sondern eher an Fachgebietsgrenzen. Daß diese nicht immer starrer und unüberwindlicher werden, dem dient die Publikation vieler fachübergreifender Beiträge. Ein Beispiel in diesem Heft ist der Aufsatz von K. Eichmann (S. 56ff.) über Immunbiochemie, ein Gebiet, das auch die Aufmerksamkeit von Organikern und Analytikern finden sollte. Und schließlich sind da noch die Grenzen unserer Erkenntnis. Zu zeigen, wie diese immer weiter hinausgeschoben werden, ist ein weiteres Ziel der ANGEWANDTEN CHEMIE. Grenzüberschreitend Chemie auf höchstem Niveau zu präsentieren – das ist unser ganzes Programm auch im Jahr 1993.

Aufsätze

Transportieren die Sekundärmetaboliten von Meereslebewesen Metall-Ionen? Diese Frage kann überraschenderweise noch keineswegs schlüssig beantwortet werden. Diese Übersicht stellt marine Metaboliten vor, deren Strukturen sie für Wechselwirkungen mit Metall-Ionen geeignet scheinen lassen, z.B. das Bryostatin 1; der Autor schildert ferner die wenigen bekannten Fakten über Metallkomplexierungen und appelliert an die (Synthese)chemiker, sich dieses vernachlässigten Forschungsgebiets anzunehmen.

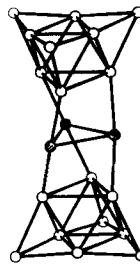


J. P. Michael, G. Pattenden*

Angew. Chem. 1993, 105, 1...24

Marine Metaboliten und die Komplexierung von Metall-Ionen: Tatsachen und Hypothesen

Ein vielversprechender „Alleskleber“ für höherkernige Clustereinheiten ist Quecksilber, das als ein- oder mehratomige Einheit Hg_x , aber auch als Ligand HgR in Metallgerüsten vorliegen kann. Diese Gemischtmetallcluster haben zum Teil bemerkenswerte redox- und photochemische Eigenschaften; ihre Reaktivität ist häufig, wie beispielsweise in $[Os_{18}Hg_3C_2(CO)_{42}]^{2-}$ (Gerüststruktur im Bild rechts), auf die Schnittstellen zwischen den einzelnen Baueinheiten beschränkt: Die photochemische Abspaltung eines Hg -Atoms aus der μ - Hg_3 -Einheit in 1 ist thermisch umkehrbar, die beiden Os_9 -Gerüste bleiben unverändert.



L. H. Gade*

Angew. Chem. 1993, 105, 25...42

Quecksilber, struktureller Baustein und Quelle lokalisierter Reaktivität in Metallclustern

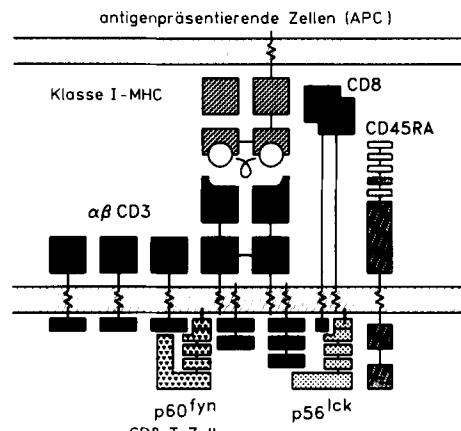
„In der Welt der vernachlässigten Dimensionen“, dem Nanometerbereich, verlieren viele Halbleiter ihre typischen Festkörpereigenschaften und werden zu Halbleiter-Q-Teilchen: An die Stelle der Energiebänder treten diskrete excitonische Niveaus, und die „Bandlücke“ wächst mit sinkender Teilchengröße um bis zu mehrere Elektronenvolt an. Zwischen Festkörper und Molekül zeigen diese Teilchen neuartige chemische und physikalische Eigenschaften, die im wesentlichen durch ihre Größe und ihre Oberfläche bestimmt werden und aufgrund derer sie für Einsatzgebiete wie die Photokatalyse und die Untersuchung von Grenzflächenprozessen geeignet scheinen.

H. Weller*

Angew. Chem. 1993, 105, 43...55

Kolloidale Halbleiter-Q-Teilchen: Chemie im Übergangsbereich zwischen Festkörper und Molekül

Für die molekulare Erkennung von peptidbeladenen Haupthistokompatibilitätskomplex-(MHC)-Molekülen antigenpräsentierender Zellen (Makrophagen) durch T-Zellen ist eines der höchstentwickelten Rezeptorsysteme nötig. Einen Eindruck von der Komplexität des Erkennungsvorgangs vermittelt das Schemabild rechts. Auch Chemiker sind gefordert, zusammen mit Immunologen ein detaillierteres Bild des T-Zell-Aktivierungscomplexes zu erarbeiten.



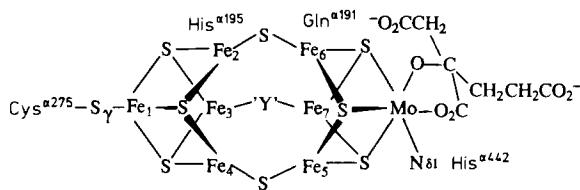
K. Eichmann*

Angew. Chem. 1993, 105, 56...66

Transmembrane Signalübertragung bei T-Lymphocyten durch ligandinduzierte Rezeptorkomplexbildung

Highlights

Ein großer Schritt vorwärts ist der Nitrogenaseforschung durch die röntgenstrukturanalytischen Arbeiten von Bolin et al. und jüngst von Rees et al. gelungen. Der gut abgesicherte Strukturvorschlag für die FeMo-Cofaktoren (Bild unten) und die ungewöhnlichen „P-Cluster“ ($2 \times Fe_4S_4$ -Doppelcuban) fordern jetzt die Chemiker heraus, *funktionelle* Modellkomplexe zu synthetisieren.



D. Sellmann*

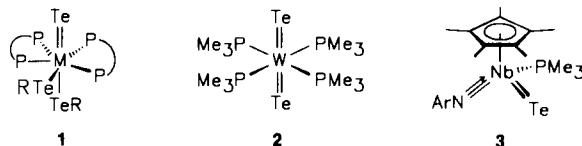
Angew. Chem. 1993, 105, 67...70

Röntgenstrukturanalyse von FeMo-Nitrogenase – ist das Problem der enzymatischen N_2 -Fixierung gelöst?

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 pending at Deerfield Beach FL 33441. Annual subscription price: US\$ 675.00/725.00 (air mail) including postage and handling charges. Rate for individuals whose institution already subscribes, who are retired or self-employed consultants: \$ 225.00/275.00 (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.

Komplexe mit terminalen Telluridoliganden wie **1–3** konnten erstmals synthetisiert werden – die entsprechenden Sulfidokomplexe sind schon recht lange bekannt. Diese Verbindungen wurden als molekulare Zwischenstufen bei der bekannten thermischen Zersetzung von Übergangsmetalltelluroaten in die entsprechenden Telluride postuliert; homoleptische Tellurolatokomplexe mit Metallen der Gruppe 12 – ebenfalls erst seit kurzem zugänglich – sind als potentielle Einkomponenten-Precursor für II/VI-Halbleiter von Interesse. $M = Zr, Hf$; $R = Si(SiMe_3)_3$.



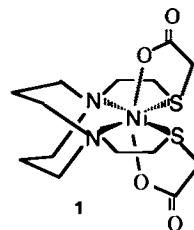
U. Siemeling*

Angew. Chem. 1993, 105, 70...71

Tellur – ein interessanter Bindungspartner für Übergangsmetalle: Neues aus der Molekülchemie

Zuschriften

Das ungewöhnliche „Zusammenklappen“ des Diazacyclooctanliganden, der in üblicher Konformation eine axiale Position am Metallzentrum blockiert, ermöglicht die Synthese des paramagnetischen, blauen Ni-Komplexes **1** mit sechsfach koordiniertem Metallzentrum. Im Kristall ist das nichtkoordinierte O-Atom der Carboxygruppe an H-Brückenbindungen zu H_2O -Molekülen beteiligt, die zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpft sind.

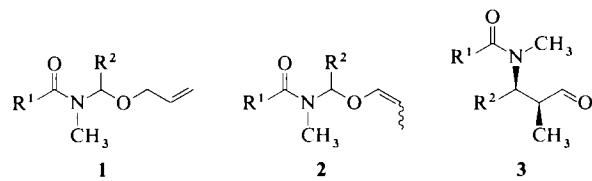


D. C. Goodman, T. Tuntulani,
P. J. Farmer, M. Y. Daresbourg*,
J. H. Reibenspies

Angew. Chem. 1993, 105, 72...74

Das Einführen axialer Liganden in Diaza-cyclooctannickel- und -zinkkomplexe

Die Isomerisierung von *N*-Acyl-*O*-allylacetalen **1 zu den Verbindungen **2** und deren Umsetzung mit $Me_3SiO_3SCF_3$ führt mit hoher Diastereoselektivität zu neuartigen acyclischen β -(*N*-Acylamino)aldehyden **3**. Diese interessieren als wertvolle Synthesebausteine; ihre relative Konfiguration konnte durch Röntgenbeugungsanalyse (für $R^1 = Me, R^2 = tBu$) ermittelt werden.**

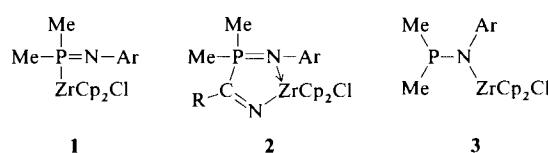


H. Frauenrath*, T. Arenz, G. Raabe,
M. Zorn

Angew. Chem. 1993, 105, 74...76

Eine diastereoselektive Synthese von β -(*N*-Acylamino)aldehyden durch Umlagerung von *N,O*-Vinylacetalen

Einschub des Phosphoratoms in die Zirconium-Methyl-Bindungen und Wandering des Chloratoms zum Metallzentrum – so lässt sich die bei $-40^\circ C$ verlaufende Reaktion des Chloriminophosphans $ClP=NAr$ ($Ar = 2,4,6-tBu_3C_6H_2$) mit dem Zirconocen $[Cp_2ZrMe_2]$ zum metallierten Iminophosphoran **1** skizzieren. Mit Nitrilen RCN ($R = Me, iPr, Ph$) reagiert **1** zu den ungewöhnlichen Insertionsprodukten **2**, verhält sich also wie ein Iminophosphid; bei Raumtemperatur lagert **1** zum thermodynamisch stabileren Aminophosphan **3** um.



A. Igau, N. Dufour, A. Mahieu,
J.-P. Majoral*

Angew. Chem. 1993, 105, 76...78

Synthese und Reaktivität von $Me_2P(ZrCp_2Cl)=NAr$, dem ersten Iminozirconiophosphoran, einem maskierten Iminophosphid

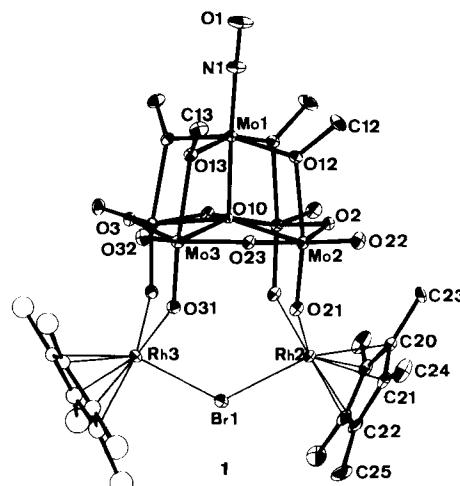
Drei Bedingungen müssen erfüllt sein, wenn endohedrale Metall-Fulleren-Komplexe stabil sein sollen: 1. Metall-Valenzorbitale und Fulleren-Grenzorbitale stimmen in den Symmetrieeigenschaften überein. 2. Die Größe der Metallatom-Orbitalwolke und des Fulleren-Hohlraums passen zueinander. 3. Es entsteht ein System mit abgeschlossenen Schalen. Laut skalär-relativistischen Rechnungen werden diese Bedingungen von $Ce@C_{28}$ erfüllt, für das eine Bindungsenergie von ca. 13.7 eV und eine deutliche Beteiligung der Ce-f-Orbitale an der kovalenten Bindung ermittelt wurde.

N. Rösch*, O. D. Häberlen, B. I. Dunlap

Angew. Chem. 1993, 105, 78...81

Bindungsverhältnisse in endohedralen Metall-Fulleren-Komplexen: f-Orbital-Kovalenz in $Ce@C_{28}$

Wie ein vierzähniger Brückenligand verhält sich $[\text{Mo}_5\text{O}_{13}^-(\text{OMe})_4(\text{NO})]^{3-}$, ein lakunares Polyanion vom Lindqvist-Typ, bei der Synthese des neuartigen polyoxomolybdathaltigen Cyclopentadienylrhodium-Komplexes **1**. Die Rhodiumatome erreichen die 18-Elektronenkonfiguration durch zwei endständige axiale Sauerstoffatome, den Cp^* -Ring und einen Bromoliganden.

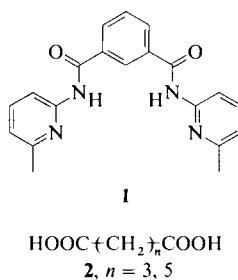


A. Proust, P. Gouzerh*, F. Robert

Angew. Chem. 1993, 105, 81...83

Organometalloxide: an lakunare Polyanionen des Lindqvist-Typs gebundene Cyclopentadienylrhodium-Komplexfragmente

Das gleiche Strukturmotiv, aber verschiedene räumliche Gestalten kennzeichnen die polymeren 1:1-Komplexe aus dem Isophthalsäurederivat **1** und den beiden Dicarbonsäuren **2**. Mit der längerkettigen entsteht eine Helixstruktur, mit der kürzerkettigen eine Blattstruktur, obwohl beide Aggregate durch zwei Paare von Wasserstoffbrücken zwischen benachbarten Molekülen stabilisiert werden.

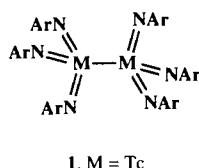


S. J. Geib, C. Vicent, E. Fan,
A. D. Hamilton*

Angew. Chem. 1993, 105, 83...85

Selbstorganisation zu einer Helix durch Wasserstoffbrückenbindungen

Eine ethanartige Struktur hat der Titelkomplex **1**, bei dem die sechs terminalen Imidoliganden gestaffelt bezüglich der Tc-Tc-Bindung angeordnet sind. Die bislang charakterisierten M_2E_6 -Komplexe mit sterisch weniger anspruchsvollen, aber ebenfalls mehrfach gebundenen Liganden, lagen ausnahmslos als Dimere aus zwei kantenverknüpften Tetraedern vor.

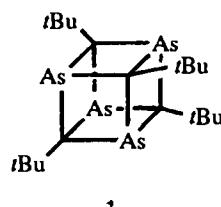


A. K. Burrell, J. C. Bryan*

Angew. Chem. 1993, 105, 85...86

Synthese und Struktur des ersten homoleptischen Imidotechnetium-Komplexes: $[\text{Tc}_2(\text{NAr})_6]$ (Ar = 2,6-Diisopropylphenyl)

Ein As_4C_4 -Würfel ist die zentrale Struktureinheit von **1**, dessen Bildung das intermediane Auftreten des Arsaalkins $t\text{BuC}\equiv\text{As}$ nahelegt. Das thermisch sehr stabile **1** kann als Komplexligand fungieren, wie die Umsetzung mit $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$ zum entsprechenden $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Komplex zeigt. Beide Verbindungen konnten auch röntgenkristallographisch charakterisiert werden.

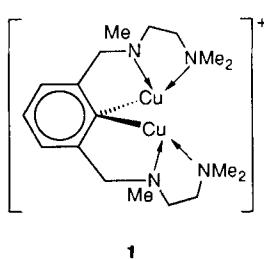


P. B. Hitchcock, J. A. Johnson,
J. F. Nixon*

Angew. Chem. 1993, 105, 86...88

Synthese und Struktur des Arsaalkin-Tetramers $(\text{AsC}t\text{Bu})_4$ und seines $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Derivats

Aus zwei kationischen Organokupfer-Einheiten **1**, die von einer CuBr_3^{2-} -Einheit stabilisiert werden, kann man sich den fünfkernigen Kupferkomplex $[\text{CuBr}_3(\text{I})_2]$ aufgebaut denken, der aus CuBr und dem entsprechenden lithiierten Polyamin hergestellt werden kann. Der Cu-Cu-Abstand in **1** ist, bedingt durch die geometrischen Anforderungen des Arylliganden, recht kurz (2.456 Å).

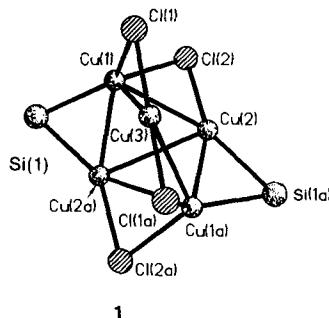


G. M. Kapteijn, I. C. M. Wehman-Ooyevaar, D. M. Grove, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, G. van Koten*

Angew. Chem. 1993, 105, 88...90

Hohlräume zur Aufnahme von zwei Metall-Ionen: ein neuartiger fünfkerniger Kupfer(I)-Komplex mit einem anionischen fünfzähnigen Arylliganden mit zwei *ortho*-chelatisierenden Diaminsubstituenten

Eine SiCu_2 -Drei-Zentren-Zwei-Elektronen-Bindung mit kurzem Cu-Cu-Abstand ist das herausragende Merkmal des im Titel erwähnten Lithiumsilylcupratis $\text{Li}(\text{thf})_4\text{-1}$, der ersten röntgenographisch charakterisierten Verbindung dieses Typs (Bild rechts ohne SiMe_3 -Substituenten). Die Struktur des Aluminats entspricht einem eingefrorenen Intermediat aus der Umsetzung $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiLi} + \text{AlCl}_3$. Beide Verbindungen sind extrem thermolabil.

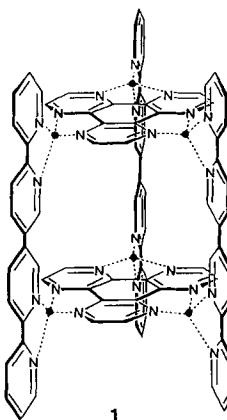


A. Heine, D. Stalke*

Angew. Chem. 1993, 105, 90...92

Darstellung und Struktur von zwei hochreaktiven Intermediaten: $[\text{Li}(\text{thf})_4][\text{Cu}_5\text{Cl}_4\text{R}_2]$ und $[\text{Li}(\text{thf})_4][\text{AlCl}_3\text{R}]$, $\text{R} = \text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$

Auf einen Schlag insgesamt elf Bausteine – fünf Liganden und sechs Kupfer(1)-Ionen – lassen sich zum diskreten Überkomplex **1** vereinen, der rechts schematisch dargestellt ist (Phenylsubstituenten der beiden zentralen Liganden und Methylsubstituenten der drei äußeren Liganden sind weggelassen). Die Bildung von **1** belegt, wie durch Design und Auswahl der einzelnen Komponenten molekulare Selbstorganisation gesteuert werden kann und ungewöhnliche Strukturen entstehen – im Falle von **1** spannen die Liganden einen zylinderförmigen Hohlraum auf. ● = Kupfer(1).

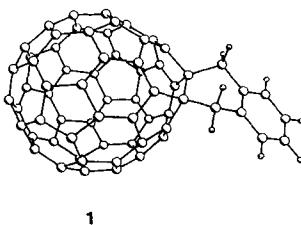


P. Baxter, J.-M. Lehn*, A. DeCian, J. Fischer

Angew. Chem. 1993, 105, 92...95

Selbstorganisation von Multikomponentensystemen: spontane Bildung eines zylinderförmigen Komplexes aus fünf Liganden und sechs Metall-Ionen

Das beständige Dienaddukt 1 ist in guten Ausbeuten erhältlich, wenn man *o*-Chinodimethan und C_{60} in Toluol umsetzt. *o*-Chinodimethan wird dabei *in situ* aus 1,2-Bis(brommethyl)benzol und KI unter Verwendung von [18]Krone-6 als Phasentransferkatalysator erzeugt. **1** konnte mittels Gelpermeationschromatographie isoliert und massenspektrometrisch sowie NMR-spektroskopisch charakterisiert werden; rechts ist die geometrieeoptimierte Struktur gezeigt.

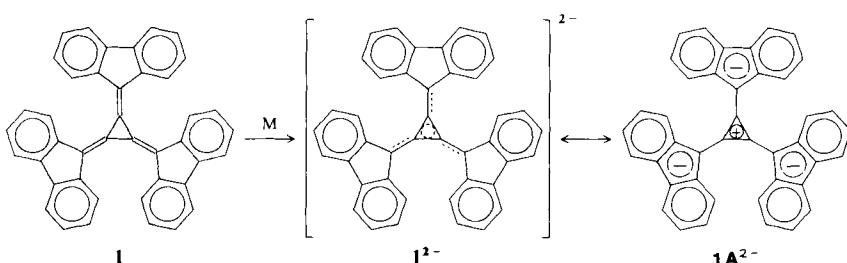


P. Belik, A. Gügel, J. Spickermann, K. Müllen*

Angew. Chem. 1993, 105, 95...97

Umsetzung von Buckminsterfullerenen C_{60} mit *ortho*-Chinodimethan: ein neuer Zugang zu stabilen C_{60} -Derivaten

Ein Cyclopropenium-Ion mit drei exocyclischen anionischen Substituenten, dieser Grenzstruktur (1A^{2-}) kommt nach NMR-spektroskopischen Befunden große Bedeutung bei der Beschreibung der Bindungsverhältnisse des Dianions 1^{2-} zu, das durch Reduktion des [3]Radialens **1** mit Alkalimetallen ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}$) hergestellt werden kann. Im angeregten Zustand findet dagegen, wie elektronenspektroskopische Untersuchungen zeigen, in 1^{2-} ein verstärkter Rücktransport von Ladung in das zentrale Ringsystem statt.

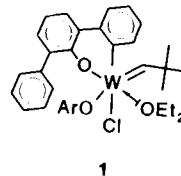


M. Iyoda*, H. Kurata, M. Oda, C. Okubo, K. Nishimoto*

Angew. Chem. 1993, 105, 97...99

Darstellung des Tris(9-fluorenylidene)cyclopropan-Dianions und verwandter Dianionen – [3]Radialene mit neuartigen elektronischen Eigenschaften

Selbstmetathesen und Cometathesen acyclischer und ungespannter cyclischer Olefine mit Schwefelsubstituenten werden durch den Wolframkomplex **1** katalysiert. Daß hier keine Katalysatorvergiftung durch die Schwefelgruppen eintritt, dürfte in der sterischen Abschirmung des Wolframatoms und der Starrheit der Koordinationssphäre begründet sein. Die intramolekulare, durch **1** katalysierte Metathese von Diallylsulfid liefert beispielsweise in 80–90% Ausbeute 2,5-Dihydrothiophen sowie Ethylen.

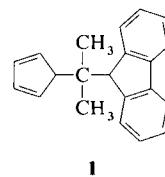


J.-L. Couturier, K. Tanaka, M. Leconte, J.-M. Basset*, J. Ollivier

Angew. Chem. 1993, 105, 99...102

Metathese schwefelhaltiger Olefine mit einem metallacyclischen Aryloxo(chloro)-neopentylidenwolfram-Komplex

Die gleichzeitige Koordination eines Hauptgruppenmetalls durch Cp- und Arenliganden konnte an zwei Modifikationen des Thalliumkomplexes von **1** strukturanalytisch nachgewiesen werden. Sowohl im Ketten- als auch im Schichtenkoordinationspolymer sind die Thalliumatome von drei aromatischen Systemen umgeben. In Lösung zeigen die monomeren Moleküle der Verbindung dynamisches Verhalten.

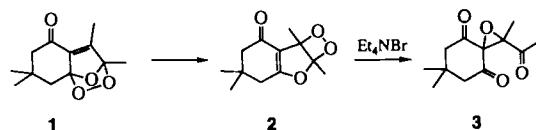


W. Frank*, D. Kuhn, S. Müller-Becker, A. Razavi

Angew. Chem. 1993, 105, 102...103

Zwei Modifikationen eines Cyclopentadienylthallium(I)-Komplexes: Bindeglieder zwischen Hauptgruppenelement-Cp- und Hauptgruppenelement-Aren-Komplexchemie

Erstaunlicherweise lagert sich das Dioxetan **2, ein neuartiges Furandioxetan, durch katalytische Mengen Et₄NBr quantitativ in das Spiroepoxid **3** um. Dieses wird auch bei der Thermolyse des Endoperoxids **1** und des Dioxetans **2** gebildet. Diese Valenzisomerisierung ist ein neuer Zersetzungsweg für 1,2-Dioxetane und erklärt die Bildung von Spiroepoxid-ähnlichen Produkten aus Furandoperoxiden.**

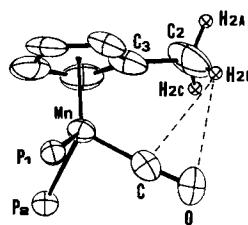


W. Adam*, M. Ahrweiler, M. Sauter

Angew. Chem. 1993, 105, 104...105

Photosensibilisierte Oxidation eines Acylfurans: Isolierung eines durch Umlagerung des entsprechenden Endoperoxids entstandenen Furandioxetans sowie ausgewählte chemische Transformationen

Eine attraktive Wechselwirkung zwischen einem H-Atom der Methylgruppe eines Methylcyclopentadienyligganden und dem π-Elektronensystem eines Carbonylliganden verursacht, daß die Titelverbindung in zwei Isomeren im Verhältnis 1:1 kristallisiert. Die rechts gezeigte Einheit ist im orangefarbenen Isomer ekliptisch, im orangegegelben Isomer gestaffelt angeordnet.

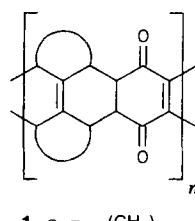


S. Onaka*, H. Furuta, S. Takagi

Angew. Chem. 1993, 105, 105...107

[(η⁵-CH₃C₅H₄)Mn(CO)(dppfe)]: Zwei Isomere mit unterschiedlichen Frequenzen der CO-Streckschwingung, die sich nur in der Rotationsstellung des Methylcyclopentadienyl-Liganden unterscheiden – Nachweis intramolekularer M–CO · · · H–C–Wechselwirkung

Als **zweidimensionale Knäuel** scheinen bestimmte Leiterpolymere in Lösung bevorzugt vorzuliegen. Dies ergaben Moleküldynamiksimulationen mit **1** als Modell eines Diels-Alder-Leiterpolymers, die unabhängig davon, ob eine ebenensymmetrische Konformation als Startpunkt verwendet wurde oder nicht, in Benzol als Lösungsmittel zu einer ebenensymmetrischen Anordnung führten.

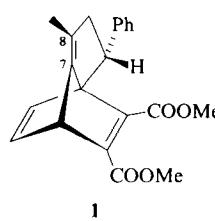


B. L. Schürmann*, V. Enkelmann*, M. Löffler, A.-D. Schlüter*

Angew. Chem. 1993, 105, 107...110

Über die räumliche Gestalt von Diels-Alder-Leiterpolymeren

Eine starke Polarisierung der exocyclischen Doppelbindung C7–C8 im 1,7-Cyclopentenonorbornadien **1 ergibt sich aus der drastischen Verschiebungsdifferenz der entsprechenden ¹³C-NMR-Signale. Die Kristallstrukturanalyse von **1** gibt jedoch keine Hinweise auf homokonjugative Effekte, auf welche bislang dieses Phänomen in verwandten Systemen zurückgeführt wurde.**

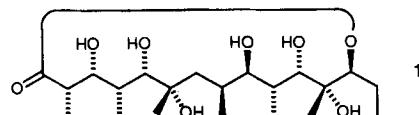


A. G. Griesbeck*, T. Deufel, K. Peters, E.-M. Peters, H. G. von Schnering

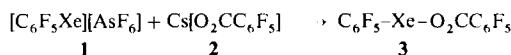
Angew. Chem. 1993, 105, 110...111

1,7-Cyclopentenonorbornadiene – Synthese und Struktur im Kristall

Als Prüfstein für die Zuverlässigkeit und Effizienz stereoselektiver Synthesemethoden gelten Erythronolid-Synthesen. Bei der hier beschriebenen Synthese von (9S)-Dihydroerythronolid A **1** werden alle Stereozentren durch externe asymmetrische Induktion unter Nutzung der Crotylborierungsreaktion und der Sharpless-Epoxidierung aufgebaut. Die Synthese ist linear und dennoch kürzer als bisher bekannte konvergente Synthesen (23 Schritte, 10% Ausbeute).



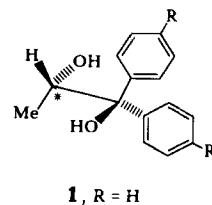
Unerwartet stabil ist **3**, eine kovalente Acyloxyverbindung von Xenon(II), die sich erst bei 85 °C zersetzt und im Festzustand bei Raumtemperatur sowie in CH₂Cl₂ bei -45 °C nahezu unbegrenzt haltbar ist. **3** entsteht aus dem Arylxenononsalz **1** und dem Caesiumsalz **2** in Wasser (!) und ist im Kristall durch eine lineare Anordnung von O, Xe und C sowie eine „Dimerisierung“ über Xe₂O₂-Ringe gekennzeichnet.



Die Quarzmikrowaage erweist sich – in Kombination mit kristallinen organischen Belegungen, die mit Lösungsmitteln selektiv Clathrate bilden –, als empfindliches Sensorelement. So lassen sich mit sperrigen Milchsäurederivaten wie **1** als Sensorbeschichtungen dampfförmiges Dioxan und 1-Butanol im ppm-Bereich selektiv detektieren.

Bekommen als Intercalatbildner altbewährte Substanzen mit Schichtstruktur nun metallorganische Konkurrenz? Die polymere Titelverbindung zieht – letztlich wohl aus Packungsgründen – eine Schichtstruktur einem ebenfalls denkbaren dreidimensionalen Netzwerk vor. Auf potentielle Gastmoleküle „einladend“ wirken dürften zum einen die nahezu reinen van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Schichten und zum anderen das potentielle Oxidationsvermögen der Oxometallat(vi)-Bestandteile jeder einzelnen Schicht.

Was kann man tun, um die Ringöffnung von Methylencyclopropan **1** in Trimethylenmethan **2**, dem Anfangsglied der Reihe der Nicht-Kekulé-Kohlenwasserstoffe, zu bewirken, wenn Photolyse und Pyrolyse versagen? Kann genügend **2** erzeugt werden, um diese hochreaktive Spezies spektroskopisch nachzuweisen? Die Antworten werden in dieser Zuschrift gegeben.



R. Stürmer*, K. Ritter,
R. W. Hoffmann*

Angew. Chem. 1993, 105, 112...114

Eine kurze, lineare Synthese von (9S)-Dihydroerythronolid A

H. J. Frohn*, A. Klose, G. Henkel

Angew. Chem. 1993, 105, 114...115

Pentafluorphenylxenon(II)-pentafluorbenzoat: erste präparative Synthese und strukturelle Charakterisierung einer Acyloxyverbindung von Xenon(II)

A. Ehlen, C. Wimmer, E. Weber*,
J. Bargon*

Angew. Chem. 1993, 105, 116...117

Organische Clathratbildner als hochselektive Sensorbeschichtungen zur gravimetrischen Detektion von Lösungsmitteldämpfen

U. Behrens, A. K. Brimah, K. Yünlü,
R. D. Fischer*

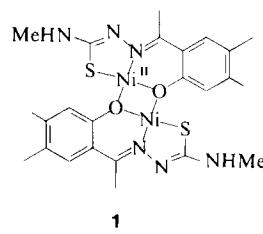
Angew. Chem. 1993, 105, 117...119

[(Me₃Sn^{IV})₂Mo^{VI}O₄]_n, ein metallorganisches quasi-AB₂-System mit Schichtstruktur

G. Maier*, H. P. Reisenauer, K. Lanz,
R. Troß, D. Jürgen, B. A. Hess, Jr.,
L. J. Schaad

Angew. Chem. 1993, 105, 119...121

IR-spektroskopischer Nachweis von Trimethylenmethan: Ergebnis einer unerwarteten Photoisomerisierung von Methylencyclopropan in einer Halogen-dotierten Xe-Matrix

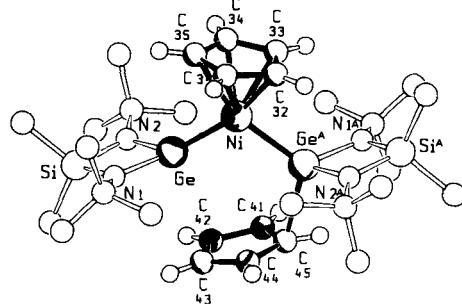


Z. Lu*, C. White, A. L. Rheingold,
R. H. Crabtree*

Angew. Chem. 1993, 105, 121...123

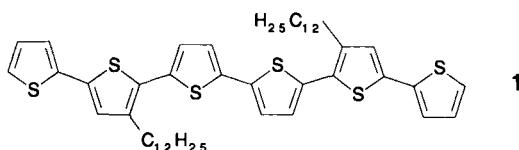
Ein funktionelles Modell der CO-Dehydrogenase: katalytische Reduktion von Methylviologen durch CO/H₂O an einem Nickelkomplex mit N, O, S-Koordination

Ein unsymmetrisch verbrückender Cp-Ligand ist das auffallende Strukturelement in **1**. Komplex **1** entsteht aus $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NtBu})_2\text{Ge}$ und $[\text{Cp}_2\text{Ni}]$, wobei das Carbenhomologe in die Ni-Cp-Bindung inseriert. Eine symmetrischere Struktur weist der analoge Sn-Komplex auf.

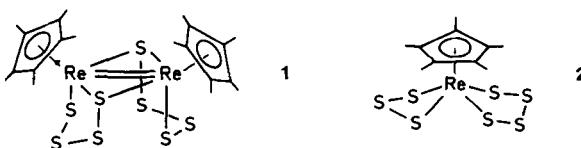


1

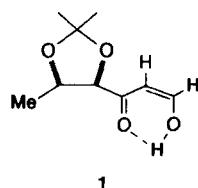
Vier Redoxstufen vom Dikation bis zum Dianion können vom löslichen Oligothiophen **1** durch kombinierte in-situ-UV/VIS/NIR- und -ESR-Spektroskopie untersucht werden. Mit der reversiblen Dimerisierung $\mathbf{1}^{2+} \rightarrow (\mathbf{1})_2^{2+}$ ist eine neue Beschreibung des Dotierungsverhaltens von Polythiophenen und leitenden Polymeren möglich.



Eine Re=Re-Bindung enthält der annähernd C_2 -symmetrische Komplex **1** mit planarer Re_2S_2 -Einheit, der bei der Desulfurierung von **2** mit PPh_3 entsteht. Ein bemerkenswertes Strukturelement des grünen Komplexes **2** ist der Trisulfido-Chelatring, dessen koordinierende S-Atome sich deutlich näher am Metallzentrum befinden als die entsprechenden Atome des S_4^{2-} -Liganden.



β -Ketoaldehyde sind bequem und in akzeptablen Ausbeuten erhältlich, wenn Ester zunächst mit zwei Äquivalenten des maskierten Methylen-Dianions $\text{Me}_3\text{SnCH}_2\text{Li}$ und dann mit Methylformiat umgesetzt werden. Auf diese Art ließ sich beispielsweise **1** epimerisierungsfrei in 66% Ausbeute erhalten, das möglicherweise einen einfacheren Zugang zu D-Mycarose, einem wichtigen Antibiotika-Baustein, eröffnet.



M. Veith*, L. Stahl

Angew. Chem. 1993, 105, 123...125

Neuartige Insertionen von Carbenhomologen in Metall- η^5 -Cp-Bindungen: Sandwichkomplexe mit Ge_2Ni - und Sn_2Ni -Kernen

P. Bäuerle*, U. Segelbacher, K.-U. Gaudl, D. Huttenlocher, M. Mehring

Angew. Chem. 1993, 105, 125...127

Didodecylsexithiophen – Modellverbindung für die Erzeugung und Charakterisierung von Ladungsträgern in konjugierten Ketten

M. Herberhold*, G.-X. Jin, W. Milius

Angew. Chem. 1993, 105, 127...129

Neue Polysulfidorhenium-Halbsandwichkomplexe

T. Sato*, S. Ariura

Angew. Chem. 1993, 105, 129...130

(Trimethylstannylylmethyl)lithium zum Aufbau einer Methylenbrücke zwischen zwei Acylgruppen in der Naturstoffsynthese

* Korrespondenzautor

Neue Bücher

Anorganische Chemie. Ein weiterführendes Lehrbuch
D. F. Shriver, P. W. Atkins, C. H. Langford

M. Weidenbruch
Angew. Chem. 1993, 105, 131

Lehrbuch der Organischen Chemie. Beyer-Walter

U. Lüning
Angew. Chem. 1993, 105, 131

The Historical Development of Chemical Concepts
R. Mierzecki

P. Laszlo
Angew. Chem. 1993, 105, 132

Volume 3 A: Electronic and Magnetic Properties of Metals and Ceramics (Part I)
K. H. J. Buschow

Volume 4: Electronic and Magnetic Properties of Semiconductors
W. Schröter

Volume 7: Constitution and Properties of Steels
F. B. Pickering

Volume 15: Processing of Metals and Alloys
R. W. Cahn

Phase Diagrams of the Elements
D. A. Young

W. Schnick
Angew. Chem. 105, 135

Reihe: Profiles, Pathways, and Dreams
A Wandering Natural Products Chemist
K. Nakanishi

H. Hopf
Angew. Chem. 1993, 105, 135

Seventy Years in Organic Chemistry
T. Nozoe

Autorenregister und Konkordanz A-12

Neue Geräte und Chemikalien A-18

Bezugsquellen A-29

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

ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

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

Chefredaktion: Peter Gölitz

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. (06201) 6063 15 · Telefax (06201) 6063 28
E-Mail Z16@DHDURZ2 in Earn Bitnet

Anzeigenabteilung:
Postfach 101161, W-6940 Weinheim
Tel. (06201) 6063 12 · Telefax (06201) 6063 28

Verlag:
VCH, Postfach 101161, W-6940 Weinheim
Tel. (06201) 606-0 · Telefax (06201) 6063 28
Telex 465516 vchwh d

Erscheinungsweise: Monatlich.

Bezugspreise (incl. Versandkosten):

Jahresbezugspreis	DM 940.00
Einzelheft	DM 90.00
Für Mitglieder der Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh):	
Institutionelle Mitglieder	DM 840.00
Ordentliche Mitglieder	DM 288.00
Studentische Mitglieder	DM 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 Manuscript-Checkliste finden Sie im Januarheft nach dem Inhaltsverzeichnis.