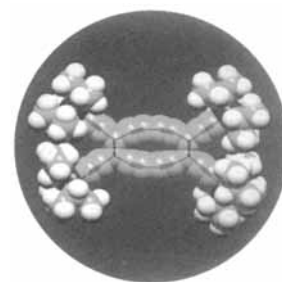


ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

105 (1993) 3

Das Titelbild zeigt das Kalottenmodell eines vierfach $\text{Si}(\text{iPr}_3)_3$ -geschützten Tetraethinyltetrahydro[12]annulens, dessen „Herzstück“ ein planares Gerüst aus 20 C-Atomen ist, wie die unterlegte Strichformel verdeutlicht. Diese Darstellung basiert auf den röntgenographisch ermittelten Strukturdaten der trotz der beträchtlichen Spannung des zentralen zwölfgliedrigen Ringes erstaunlich stabilen Verbindung, deren Elektronen-Absorptionsspektrum auf das Vorliegen eines antiaromatischen $[4n]\pi$ -Elektronenperimeters hindeutet und deren violette Lösungen stark denen von C_{60} ähneln. Mehr über diese Verbindung sowie das analog aufgebaute [18]Annulen, ein vielversprechendes Ausgangsmaterial für neuartige planare Kohlenstoffnetzwerke, berichten F. Diederich et al. auf den Seiten 437 ff. Auch A. de Meijere et al. zeigen mit ihrer Synthese von perspirocyclopropaniertem [3]Rotan (S. 426 ff.) einen Weg zu neuen Kohlenstoffmodifikationen – ein seit dem C_{60} -Boom hochaktuelles Forschungsgebiet.



Aufsätze

Auf den Abweichungen von der Idealstruktur, den Punktfehlern, basiert die Fehler- oder Defektchemie. Mit dieser ist es möglich, die Chemie im Festkörper analog zur wohlbekannten Chemie im Lösungsmittel Wasser zu beschreiben und eine ganze Reihe wichtiger Phänomene in vordergründig so unterschiedlichen Gebieten wie Katalyse, Batterieforschung, Korrosion, Sensorik und Elektronik vereinheitlichend zu interpretieren – was auch für eine Fülle von Anwendungen von immenser Bedeutung ist. In diesem ersten Teil des Übersichtsartikels steht die Gleichgewichtsthermodynamik von Punktfehlern im Vordergrund; der zweite Teil im nächsten Heft befaßt sich speziell mit kinetischen Aspekten.

J. Maier*

Angew. Chem. **1993**, *105*, **333**...354

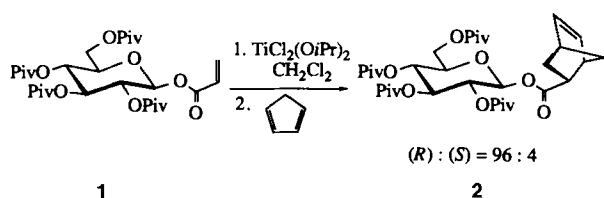
Defektchemie: Zusammensetzung, Transport und Reaktionen im festen Zustand – Teil I: Thermodynamik

Zu viele funktionelle Gruppen, zu viele chirale Zentren – kurz als zu komplex galten Kohlenhydrate, so daß sie erst seit kurzem als chirale Auxiliare in stereoselektiven Synthesen eingesetzt werden. Dabei können die sterischen, stereoelektronischen und komplexierenden Eigenschaften dieser billigen, nachwachsenden Naturstoffe in einer Vielzahl von Reaktionen genutzt werden. Als Beispiel sei die Diels-Alder-Reaktion des an eine Kohlenhydratmatrix gebundenen Acrylats **1** mit Cyclopentadien zum Addukt **2** gezeigt.

H. Kunz*, K. Rück

Angew. Chem. **1993**, *105*, **355**...377

Kohlenhydrate als chirale Auxiliare in der stereoselektiven Synthese



Welche Auswirkungen hat die Lösungsmitteldynamik auf den Ablauf von Reaktionen? Versuche zur Beantwortung dieser Frage für den Modellfall der Elektronentransferreaktionen werden hier beschrieben. Sowohl Fortschritte in der Theorie als auch Verbesserungen der experimentellen Methoden ermöglichen erste Einblicke in die molekulare Bedeutung von Reaktionskoordinaten, Potentialhyperflächen und Bewegungen auf ihnen für Reaktionen in kondensierter Phase. Schwierigkeiten bereitet dabei vor allem die richtige Berücksichtigung der vielen potentiell Einfluß nehmenden Freiheitsgrade.

H. Heitele*

Angew. Chem. **1993**, *105*, **378**... 398

Dynamische Lösungsmittelleffekte bei Elektronentransferreaktionen

Highlights

Physiologie, Biochemie und Analytische Chemie beschäftigten sich in den letzten Jahren intensiv mit NO, einem farblosen Gas relativ hoher Stabilität, das allerdings in physiologischen Medien nur eine Lebensdauer von wenigen Sekunden hat. Nach neueren Befunden spielt NO, das sozusagen in einem Kurzschluß des Harnstoffcyclus aus Arginin gebildet wird, eine sehr wichtige Rolle z.B. bei der Steuerung von Prozessen im Gehirn, der Darmpersistenz und von erektilen Organen. Jüngst wurde ein spezifischer Sensor zur Messung des NO-Gehalts in Blutgefäßen beschrieben.

H.-J. Galla*

Angew. Chem. **1993**, *105*, **399**... 402

Stickstoffmonoxid, NO, ein interzellulärer Botenstoff

Als schwarze Kunst gilt noch immer das Arbeitsgebiet heterogene Katalyse, da die Entwicklung brauchbarer Katalysatoren an empirische Tatsachen gebunden ist. Dies ist zurückzuführen auf die Komplexität der festen Katalysatorsysteme, die vielen miteinander verketteten Faktoren, die den Reaktionsmechanismus bestimmen, und die Tatsache, daß diese katalytischen Vorgänge nicht in situ analysiert werden können. Dieses Highlight beschreibt Ansätze, die die Katalysatorforschung aus ihrem „embryonalen Stadium“ führen könnten, warnt aber auch vor der Fehlinterpretation neuer Ergebnisse.

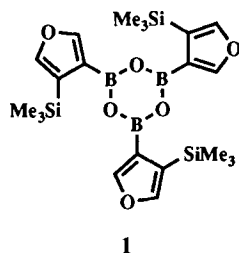
R. Schlögl*

Angew. Chem. **1993**, *105*, **403**... 405

Heterogene Katalyse – immer noch Kunst oder schon Wissenschaft?

Zuschriften

Als wertvoller Synthesebaustein erweist sich das leicht zugängliche 3,4-Bis(trimethylsilyl)furan, aus dem mit BCl_3 nach wäßriger Aufarbeitung das Boroxin **1** erhältlich ist. Dieses kann mit organischen Halogenverbindungen Pd-katalysiert zum Monoorganosilylfuran umgesetzt werden. Wiederholt man diese Reaktionssequenz, so gelangt man zu den auf anderem Wege nur sehr schwer erhältlichen 3,4-disubstituierten Furanen.

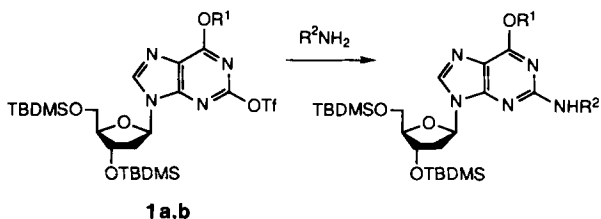


Z. Z. Song, Z. Y. Zhou, T. C. W. Mak, H. N. C. Wong*

Angew. Chem. **1993**, *105*, **406**... 408

Regiospezifische Synthese von 3,4-disubstituierten Furanen aus 3,4-Bis(trimethylsilyl)furan: eine neue Kupplungsreaktion mit Boroxinen vom Typ der Suzuki-Reaktion

Die nucleophile Substitution der OTf-Gruppen in **1a,b** durch Amine und Aminoalkohole ermöglicht einen neuen Zugang zu N^2 -alkylierten Desoxyguanosinen. Ausgehend von **1a,b** werden biologisch relevante N^2 -Desoxyguanosin-Addukte von cancerogenen Alkylantien, z.B. das des ultimal cancerogenen (\pm)-anti-Dihydrodiolepoxids von Benzo[a]pyren, erhalten. TBDMS = *tert*-Butyldimethylsilyl. **a**: $\text{R}^1 = p$ -Nitrophenylethyl, **b**: $\text{R}^1 = \text{Allyl}$; Tf = CF_3SO_2 .



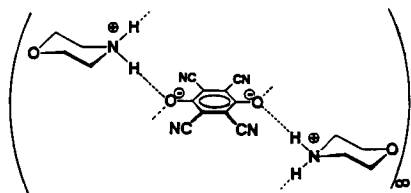
T. Steinbrecher, C. Wameling, F. Oesch, A. Seidel*

Angew. Chem. **1993**, *105*, **408**... 410

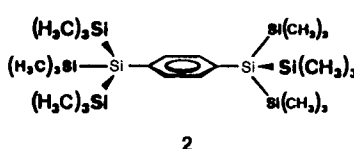
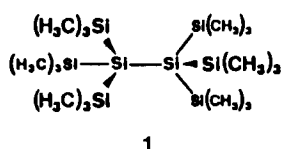
Die Aktivierung der C-2-Position von Purin durch die Trifluormethansulfonatgruppe: Synthese von N^2 -alkylierten Desoxyguanosinen

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: \$ 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.

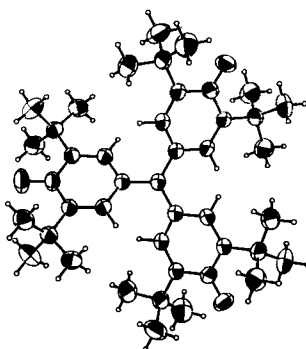
Ein besonders klares Beispiel dafür, wie ein Wasserstoffbrücken-Netzwerk von der Basizität des Protonenacceptor-Zentrums beeinflusst wird, bieten die Titelverbindungen: Tetracyanhydrochinon, ein relativ saures Phenol, bildet unter Selbstassoziation über H-Brücken zwischen OH- und CN-Gruppen lineare Molekülstränge – solange nicht mit einer stärkeren Base wie Morpholin unter Protonentransfer H-Brücken zwischen verschiedenen Molekülen bevorzugt sind, wie unten veranschaulicht.



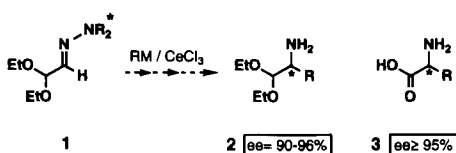
Organosiliciumverbindungen wie 1 und 2 zeichnen sich durch bemerkenswerte Eigenschaften aus: Ihre Strukturen werden wegen sterischer Überfüllung verzerrt und ihre ersten Ionisierungsenergien sinken infolge zusätzlicher Radikalkation-Stabilisierung auf unerwartet niedrige Werte. Im π -Radikalanion von 2 läßt sich ESR/ENDOR-spektroskopisch erhebliche Spin-Delokalisierung in die SiSi_3 -Gerüste nachweisen.



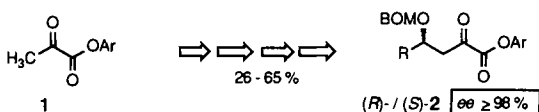
Das erste strukturell charakterisierte Triplett-Diradikal, die Titelverbindung, hat angenähert D_3 -Symmetrie mit gleichartig verdrehten und chinoid verzerrten Sechsring-Propellerblättern (Bild rechts). Nach Berechnungen unterscheiden sich Spin- und Ladungsverteilung beträchtlich. Organische Triplett-Diradikale sind für die Entwicklung molekularer Ferromagnetika von Interesse.



Auf der nucleophilen 1,2-Addition von Organocerverbindungen an die α -SAMP/RAMP-Hydrazonecetal 1 basiert ein neuer, hochenantioselektiver Zugang zu synthetisch vielseitig nutzbaren α -Aminoacetalen 2 sowie α -Aminosäuren 3. R = Me, Et, *n*Pr, *i*Pr, *n*Bu, *t*Bu, Ph.



Der Natur nachempfunden ist die enantioselektive Übertragung der Pyruvateinheit 1 auf Aldehyde. Das neue Verfahren unter Anwendung der Hydrazonmethode ermöglicht die effiziente Synthese enantiomerenreiner Benzyloxymethyl(BOM)-geschützter 4-Hydroxy-2-oxocarbonsäureester (*R*)- und (*S*)-2.



H. Bock*, W. Seitz, Z. Havlas, J. W. Bats

Angew. Chem. **1993**, 105, **410**... 413

Tetracyanhydrochinon und sein Dimorpholinium-Salz, Wasserstoffbrücken $\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{N}$ und $\text{O}^\ominus \cdots \text{H} - \text{N}^\oplus$ zu Stickstoff-Basen unterschiedlicher Stärke

H. Bock*, J. Meuret, K. Ruppert

Angew. Chem. **1993**, 105, **413**... 415

„Supersilyl“-Verbindungen
(R_3Si) $_3\text{SiSi}(\text{SiR}_3)_3$ und
(R_3Si) $_3\text{SiC}_6\text{H}_4\text{Si}(\text{SiR}_3)_3$: Strukturen
und Eigenschaften

H. Bock*, A. John, Z. Havlas, J. W. Bats

Angew. Chem. **1993**, 105, **416**... 418

Das Triplett-Diradikal Tris(3,5-di-*tert*-butyl-4-oxophenyl)methan: Struktur im Kristall sowie Spin- und Ladungsverteilung

D. Enders*, R. Funk, M. Klatt,
G. Raabe, E. R. Hovestreydt

Angew. Chem. **1993**, 105, **418**... 420

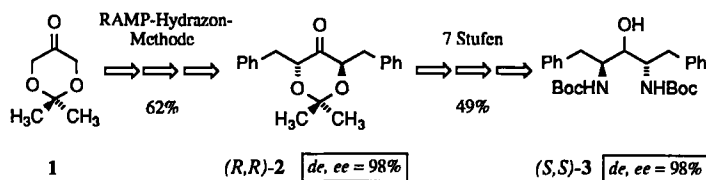
Enantioselektive Synthese von α -Aminoacetalen und α -Aminosäuren durch nucleophile 1,2-Addition an Diethoxyacetaldehyd-SAMP-Hydrazone

D. Enders*, H. Dyker, G. Raabe

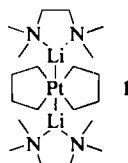
Angew. Chem. **1993**, 105, **420**... 423

Enantioselektive Aldolreaktionen mit einem Phosphoenolpyruvat-Äquivalent: asymmetrische Synthese von 4-Hydroxy-2-oxocarbonsäureestern

Für die Behandlung von AIDS hochinteressante, C_2 -symmetrische HIV-1-Protease-Inhibitoren vom Typ 3 sind diastereo- und enantiomerenrein nach der SAMP/RAMP-Hydrazon-Methode aus 1 zugänglich. Schlüsselschritte sind der effiziente Zugang zu den C_2 -symmetrischen Ketonen 2 und die stereospezifische Überführung eines 1,3-Diols in ein 1,3-Diamin. Das Potential des neuen Verfahrens wird am Beispiel des potenten HIV-1-Protease-Inhibitors A-74704 demonstriert.



Erst bei 249 °C zerfällt die hochsymmetrische Verbindung 1 trotz der β -Wasserstoffatome der beiden Butan-1,4-diyl-Reste am Platin(II)-Zentrum. 1 entsteht bei der Reaktion von $[(1,5\text{-cod})\text{PtCl}_2]$ (cod = 1,5-Cyclooctadien) mit $1,4\text{-Li}_2\text{C}_4\text{H}_8$ und N,N,N',N' -Tetramethylethylendiamin.



D. Enders*, U. Jegelka, B. Dücker

Angew. Chem. 1993, 105, 423...425

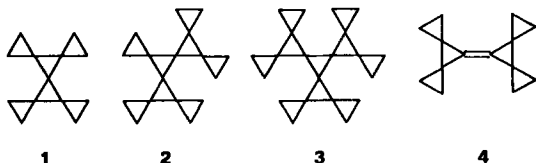
Diastereo- und enantioselektive Synthese C_2 -symmetrischer HIV-1-Protease-Inhibitoren

H.-O. Fröhlich*, R. Wyrwa, H. Görls

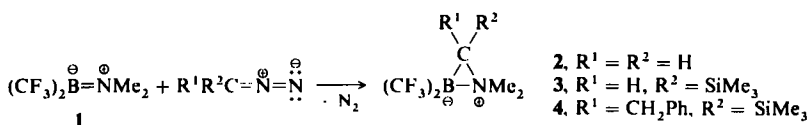
Angew. Chem. 1993, 105, 425...426

Synthese, Eigenschaften und Struktur von $[\text{L}_x\text{Li}_2\text{Pt}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2]$ – ein neuer Typ von Pt^{II} -Metallacyclopentankomplexen

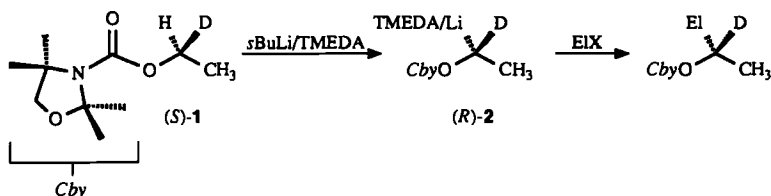
Daß die Erhöhung der Spannung in verzweigten Triangulanan auf die Bindungslängen kaum Einfluß ausübt, zeigt der Vergleich der Strukturen von zweifach (1), vierfach (2) und sechsfach cyclopropanierten (3) [3]Rotanen. In 3, das in sechs Stufen aus perspirocyclopropaniertem Bicyclopropylen 4 gewonnen wurde, sind die Bindungen im zentralen Dreiring signifikant länger als im [3]Rotan. 3 ist trotz seiner hohen Gesamtspannung bis 250 °C stabil.



Durch „Cyclopropanierung“ mit Diazoverbindungen entstehen aus $(\text{CF}_3)_2\text{B}=\text{NMe}_2$ 1 die ersten Azoniaboratacyclopropan-Derivate 2–4, in denen B und N die Koordinationszahl 4 haben. Aufgrund der CF_3 -Gruppen reagiert 1 wie ein Alken und nicht wie andere Aminoborane. Mit den Abständen BN 1.560(5), BC 1.595(5) und CN 1.567(4) Å bilden die drei Ringatome des Benzyl(trimethylsilyl)-Derivates 4 ein nahezu gleichseitiges Dreieck.



Bei der Deprotonierung chiraler deuterierter Carbamate wie (S)-1 mit *sec*-Butyllithium zu (R)-2 treten ungewöhnlich hohe kinetische Isotopeneffekte k_H/k_D von ≥ 70 auf; sie weisen auf die Beteiligung eines quantenmechanischen Tunneffekts hin und lassen sich zu enantioselektiven Abwandlungen, die allein auf der Diskriminierung der Base zwischen H und D in sonst gleicher chemischer Umgebung basieren, nutzen. Das Verfahren eignet sich insbesondere für die hochselektive Synthese stereospezifisch deuterium- und tritiummarkierter Alkohole.

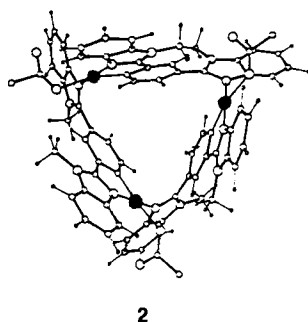
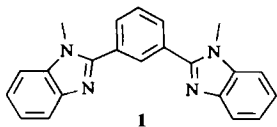


D. Hoppe*, M. Paetow, F. Hintze

Angew. Chem. 1993, 105, 430...432

Stereodivergente enantioselektive Synthese durch Nutzung ungewöhnlich großer kinetischer H/D-Isotopeneffekte bei der Deprotonierung

An einen Dreispitz erinnert der aus dem Liganden **1** und Palladium(II)-acetat nach Cyclopalladierung und Trimerisierung entstehende Komplex **2**. Dieser kann aufgrund seines hydrophoben Hohlraums als Wirt für neutrale Gastmoleküle wie Acetonitril fungieren. ● = Pd.

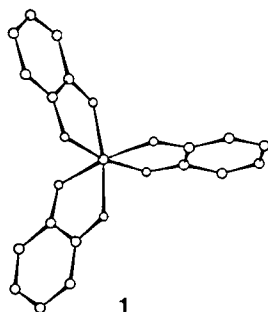


S. Rüttimann, G. Bernardinelli, A. F. Williams*

Angew. Chem. **1993**, 105, **432**... 434

Eine trimere, durch Cyclopalladierung erhaltene Koordinationsverbindung mit einem hydrophoben Hohlraum

Über das zentrale Gallium(III)-Ion werden die paarweisen ferromagnetischen Austauschwechselwirkungen zwischen den $S = 1/2$ -Liganden des Titelkomplexes **1**, die zu einem $S = 3/2$ -Grundzustand führen, vermittelt, wie Messungen der magnetischen Suszeptibilität von **1** ergaben. Derartige Komplexe sind für den Entwurf molekularer Ferromagnete von Bedeutung. 3,5-dtbsq⁻ = 3,5-Di-*tert*-butyl-1,2-semichinon-Anion; im Bild rechts sind die *t*Bu-Substituenten weggelassen.

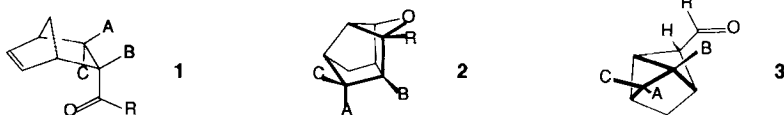


D. M. Adams, A. L. Rheingold, A. Dei, D. N. Hendrickson*

Angew. Chem. **1993**, 105, **434**... 436

Superaustausch über orthogonale magnetische Orbitale in organischen Triradikalen vom π -Typ: Quartettgrundzustand in [Ga(3,5-dtbsq)₃]

Nur die intramolekulare [2 + 2]-Cycloaddition zu Oxetanen **2** war bisher als Photoreaktion von Ketonen des Typs **1** bekannt – unter Umständen ist jedoch auch eine Photoisomerisierung zu den Verbindungen **3** möglich, die mit einer neuartigen nichtallylischen 1,3-Wanderung einer Acylgruppe unter Bildung eines gespannten Ringgerüsts einhergeht. Substituenten beispielsweise A = H; B, C = (CH₂)₄; R = Me.

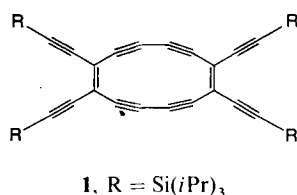


J. Leitch, K. Schaffner*

Angew. Chem. **1993**, 105, **436**... 437

Eine neue Photoreaktion von γ,δ -ungesättigten Ketonen: die Oxadi- π -ethan(OD-PE)-Umlagerung

Perethinylierte Dehydroannulene sind durch oxidative Hay-Kupplung eines Tetraethynylethens mit einer freien *cis*-Endiin-Einheit zugänglich. Neben einem gelben Derivat mit einem planaren, aromatischen 18 π -Elektronenperimeter konnte auch **1** hergestellt werden, das ein gespanntes planares, antiaromatisches, zwölfgliedriges Ringsystem enthält. Verdünnte Lösungen von **1** ähneln mit ihrer violetten Farbe sehr Lösungen von C₆₀.

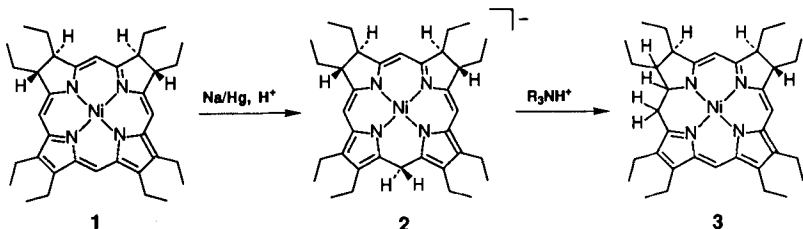


J. Anthony, C. B. Knobler, F. Diederich*

Angew. Chem. **1993**, 105, **437**... 440

Stabile, von Tetraethynylethen abgeleitete [12]- und [18]Annulene

Unter extrem milden Bedingungen (Raumtemperatur) verläuft die Isomerisierung vom Hexahydorphyrin **2** zum Tautomer **3**. Komplex **2** ist der erste Metallkomplex mit einem 2,3,7,8,15,23-Hexahydorphyrin als Liganden und wird durch Reduktion mit Natriumamalgam aus **1** hergestellt.



G. K. Lahiri, A. M. Stolzenberg*

Angew. Chem. **1993**, 105, **440**... 443

Einfache Herstellung von Hexahydorphyrinkomplexen durch Reduktion von Octaethylisobacteriochlorinnickel(II)

$$\begin{array}{ccccc}
 \text{Structure of } (R)\text{-2} & \xleftarrow{+ \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}} & \text{Structure of } \mathbf{1} & \xrightarrow{+ \text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}} & \text{Structure of } (S)\text{-2} \\
 (R)\text{-2} & & \mathbf{1} & & (S)\text{-2}
 \end{array}$$

Stereoselektive Protonierungen von Bor-enolaten

CN(C)C1=NC(=C2C(=N1)N(C)C=C2)N(C)C

Nucleophile Substitution an Bis(cyclopentadienyl)zinn(II); Synthese, Struktur und dynamisches Verhalten in Lösung von *trans*-[(η^3 -Cp)Sn{ μ_2 -N=C(NMe $_2$) $_2$ }] $_2$

1

Metallorganische Titankomplexe mit ungepaarten Elektronen: Synthese und Struktur von $\{(\eta^5\text{-Cp})_2\text{TiF}_2\}_3\text{Ti}$ und $\{(\eta^5\text{-Cp}')_2\text{TiF}_2\}_3\text{Al}$

Chemical structures are shown for 1,2-ethanedithiol (1), 1,2-ethanedithiol derivatives (2a-c), and 1,3,5,7-tetrathiane derivatives (3a-c).

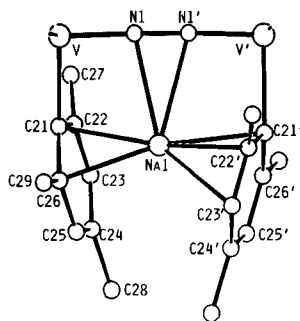
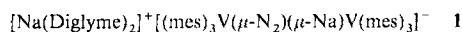
Eine einfache Synthese symmetrischer Thiokronenether und die Molekülstruktur eines ungewöhnlichen sandwichartigen, vierkernigen Silber-Thiokronenether-Komplexes

a, $X = H_2$, $Y = Br$, **b**, $X = O$, $Y = Cl$, **c**, $X = CH_2$, $Y = Cl$

$$\begin{array}{c} (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH} \quad \text{HC}(\text{SiMe}_3)_2 \\ \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \text{Al} - \text{Al} \\ \quad \diagup \quad \diagdown \\ (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH} \quad \text{HC}(\text{SiMe}_3)_2 \\ \quad \quad \quad \mathbf{I} \end{array}$$

Eine Al-Al-Einelektronen- π -Bindung

Zwei kurze V-N- und eine lange N-N-Bindung sowie ein Na-Atom, das in den Hohlraum, gebildet aus der VNNV-Einheit und zwei Mesityl(mes)-Liganden, eingelagert ist, sind die herausragenden Strukturmerkmale des Anions in **1**. Dieser Komplex entsteht durch Reduktion von $[V(mes)_3(thf)]$ mit Na unter N_2 und liefert bei der Protonierung NH_3 und N_2H_4 . Im Strukturbild rechts sind je zwei mes-Liganden an V und V' weggelassen.

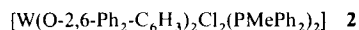
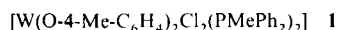


R. Ferguson, E. Solari, C. Floriani*,
A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli

Angew. Chem. **1993**, *105*, **453**...455

Fixierung und Reduktion von N_2 durch V^{II} und V^{III} : Synthese und Struktur von Mesityl(distickstoff)vanadium-Komplexen

Sterische Unterschiede sind die alleinige Ursache dafür, daß **1** einen diamagnetischen und **2** einen paramagnetischen elektronischen Grundzustand aufweist. Die 0.12 Å kürzeren W-O-Bindungen in **1** ermöglichen eine stärkere W-O- π -Bindung und damit eine stärkere Aufspaltung des bei idealer Oktaedersymmetrie entarteten t_{2g} -Orbitalsatzes. So kurze W-O-Bindungen sind in **2** wegen der sperrigen Liganden nicht möglich. Elektronische Einflüsse konnten anhand von Kontrollverbindungen ausgeschlossen werden.

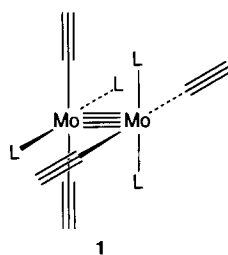


L. M. Atagi, J. M. Mayer*

Angew. Chem. **1993**, *105*, **455**...457

Strukturvergleich zwischen dem diamagnetischen $[W(O-4-Me-C_6H_4)_2Cl_2(PMePh_2)_2]$ und verwandten paramagnetischen 2,6-Diphenylphenoxido-Komplexen: sterische Einflüsse auf π -Bindung und elektronische Struktur

Ein $\pi(CC)-\delta(MM)-\pi(CC)$ -Elektronengerüst enthält die Titelverbindung **1**, der einfachste (und erste röntgenographisch charakterisierte) Komplex des Typs $[M_2(CCR)_4(PMe_3)_4]$. Dieses Dimetallapolyin unterscheidet sich in seinen elektronischen Eigenschaften von den höher substituierten Derivaten, weist jedoch in mancher Hinsicht Parallelen zu seinem nächsten organischen Verwandten, dem Tetraethinylethen $C_{10}H_{14}$, auf. L = PMe_3 .

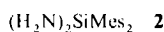
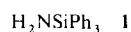


T. C. Stoner, S. J. Geib, M. D. Hopkins*

Angew. Chem. **1993**, *105*, **457**...459

$[Mo_2(CCH)_4(PMe_3)_4]$, eine Dimetallapolyin-Stammverbindung

Der π -Anteil der Si-N-Bindung in Silylaminen hat nur einen äußerst geringen Einfluß auf deren Struktur – dies ergaben Röntgenbeugungsuntersuchungen an den Silylaminen **1–3**. Danach sind die Stickstoffzentren eher pyramidal als planar umgeben, und die Si-N-Abstände unterscheiden sich kaum. Mes = 2,4,6- $Me_3C_6H_2$, Triph = 2,4,6- $Ph_3C_6H_2$.

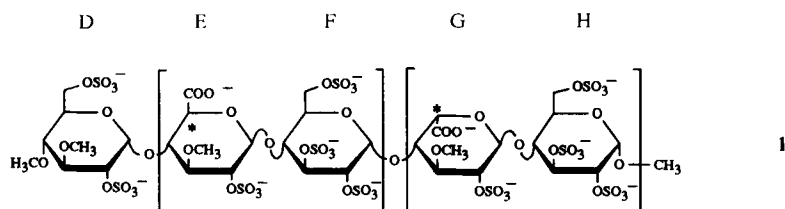


K. Ruhlandt-Senge, R. A. Bartlett,
M. M. Olmstead, P. P. Power*

Angew. Chem. **1993**, *105*, **459**...462

Silylamine mit pyramidal umgebenem Stickstoff

Vereinfachung der Struktur bei gleichzeitiger Beibehaltung der biologischen Aktivität – diese (erfolgreiche) Strategie lag der Synthese von **1**, dem „Nicht-Glycosamino“glycan-Analogon des Antithrombin-III-bindenden Pentasaccharid-Teilstücks von Heparin zugrunde. Das dem Baustein EF entsprechende Disaccharid konnte dabei durch basenkatalysierte Epimerisierung an C5 des geschützten Fragments GH hergestellt werden, was die Zahl der Syntheseschritte deutlich reduzierte.

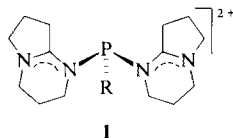


H. Lucas, J. E. M. Basten,
P. Konradsson, C. A. A. van Boeckel*

Angew. Chem. **1993**, *105*, **462**...464

Kurze Synthese eines biologisch aktiven, Heparin-ähnlichen Pentasaccharids mit pseudo-alternierender Sequenz

Neues Licht auf die Reaktivität der bei basen-induzierten Dehydrohalogenierungen vielfach verwendeten Reagentien DBN und DBU werfen deren Umsetzungen mit Chlor- und Dichlorphosphanen. Dabei bilden sich Chloridsalze mit onio- und dioniosubstituierten Phosphanen als Kationen, d. h. DBN und DBU reagieren als Nucleophile! Nach Anionenaustausch mit KPF_6 können diese Salze auch kristallin erhalten werden. Das Dikation **1** beispielsweise wurde röntgenographisch charakterisiert. $\text{R} = (\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11})_2\text{N}$.

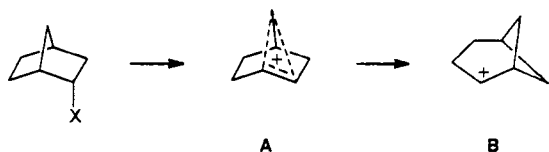


R. Reed, R. Réau, F. Dahan,
G. Bertrand*

Angew. Chem. **1993**, *105*, **464**...465

DBU und DBN als starke Nucleophile:
Kristallstrukturen onio- und dioniosubstituierter Phosphate

Verbrückte chirale (A) und offene achirale Zwischenstufen (B) können bei der kationischen Norbornyl \rightarrow Norpinyl-Umlagerung auftreten. Wie stereochemische Befunde zeigen, begünstigen CN- und CF_3 -Substituenten **A**, Doppelbindungen (Allylresonanz) dagegen **B**. Kombination dieser Strukturelemente ermöglicht den Nachweis beider Typen von Carbokationen.



W. Kirmse*, D. Minkner

Angew. Chem. **1993**, *105*, **466**...467

Stereochemie von Norbornyl \rightarrow Norpinyl-Umlagerungen

* Korrespondenzautor

Neue Bücher

Salt Effects in Organic and Organometallic Chemistry

A. Loupy, B. Tchoubar

N. Krause, R. Wagner
Angew. Chem. **1993**, *105*, **467**

Molecular Design of Electrode Surfaces

R. Murray

D. M. Kolb
Angew. Chem. **1993**, *105*, **468**

Chemical Information Management

W. A. Warr, C. Suhr

E. Zass
Angew. Chem. **1993**, *105*, **468**

Oxygen Chemistry

D. T. Sawyer

B. Meunier
Angew. Chem. **1993**, *105*, **469**

Inorganic Polymeric Glasses

R. C. Popp

A. Feltz
Angew. Chem. **1993**, *105*, **470**

Chemical Equilibria in Solution. Dependence of Rate and Equilibrium Constants on Temperature and Pressure

M. J. Blandamer

C. D. Hubbard
Angew. Chem. **1993**, *105*, **470**

Reflections on Symmetry in Chemistry ... and Elsewhere

E. Heilbronner, J. D. Dunitz

R. Hoffmann
Angew. Chem. **1993**, *105*, **471**

Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption and Emission

L. H. J. Lajunen

R. Meinke
Angew. Chem. **1993**, *105*, **472**

Solid State Chemistry Compounds

A. K. Cheetham, P. Day

W. Schnick
Angew. Chem. **1993**, *105*, **472**

NMR-Spektroskopie. Grundlagen, Konzepte und Anwendungen der Protonen- und Kohlenstoff-13-Kernresonanz-Spektroskopie in der Chemie

H. Günther

L. Ernst
Angew. Chem. **1993**, *105*, **473**

Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie. Eine Einführung

H. Friebolin

L. Ernst
Angew. Chem. **1993**, *105*, **474**

Orbital Symmetry and Reaction Mechanism. The OCAMS View

E. A. Halevi

R. Janoschek
Angew. Chem. **1993**, *105*, **475**

Biosynthesis of Tetrapyrroles

P. M. Jordan

U. Beifuss
Angew. Chem. **1993**, *105*, **475**

Römpp Lexikon Biotechnologie
H. Dellweg, R. D. Schmid, W. E. Thrommer

Transition Metal Oxides. An Introduction to their Electronic Structure and Properties
P. A. Cox

Hydrogen Bonding in Biological Structures
G. A. Jeffrey, W. Saenger

Molecular Modelling für Anwender
R. W. Kunz

Oligonucleotides and Analogues. A Practical Approach
F. Eckstein

The Synthesis of Insect Pheromones, 1979–1989
K. Mori

The Chemistry of Organophosphorus Compounds.
Vol. 2: Phosphine Oxides, Sulphides, Selenides and Tellurides
F. R. Hartley

Natural Products. A Laboratory Guide
R. Ikan

M.-R. Kula
Angew. Chem. **1993**, 105, **476**

J. Köhler
Angew. Chem. **1993**, 105, **477**

U. Abele, G. E. Schulz
Angew. Chem. **1993**, 105, **477**

E. Egert
Angew. Chem. **1993**, 105, **478**

A. Peyman
Angew. Chem. **1993**, 105, **479**

O. Vostrowsky
Angew. Chem. **1993**, 105, **479**

R. Schmutzler
Angew. Chem. **1993**, 105, **480**

H. C. Uzar
Angew. Chem. **1993**, 105, **481**

Autorenregister und Konkordanz A–81

Neue Geräte und Chemikalien A–84

Bezugsquellen A–91

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

ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

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

Chefredaktion: Peter Göllitz

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 465 516 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 Manuskript-Checkliste finden Sie im Januarheft nach dem Inhaltsverzeichnis.