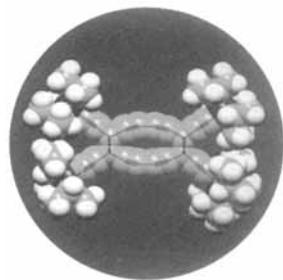


# ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben  
von der Gesellschaft  
Deutscher Chemiker

105 (1993) 3

**Das Titelbild zeigt** das Kalottenmodell eines vierfach  $\text{Si}(\text{iPr}_3)_3$ -geschützten Tetraethyltinylethoxyhydro[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  $\text{C}_{60}$  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  $\text{C}_{60}$ -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

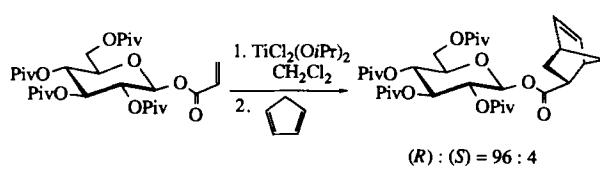
Defektchemie: Zusammensetzung, Transport und Reaktionen im festen Zustand – Teil I: Thermodynamik

**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, stereo-elektronischen 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 Acrylates **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



1

2

**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 Harnstoffzyklus aus Arginin gebildet wird, eine sehr wichtige Rolle z.B. bei der Steuerung von Prozessen im Gehirn, der Darmperistaltik 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.

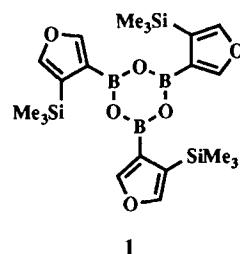
R. Schlögl\*

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 Furancen.

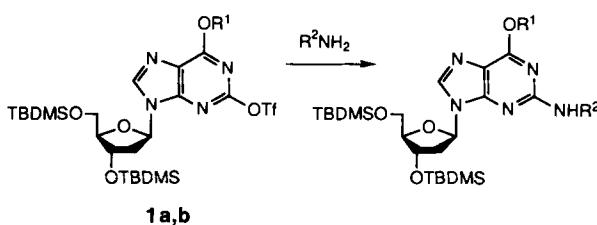


Z. Z. Song, Z. Y. Zhou, T. C. W. Mak, H. N. C. Wong\*

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

Regiospezifische Synthese von 3,4-disubstituierten Furancen 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*-Dihydrodilepoxids von Benzo[a]pyren, erhalten. TBDMS = *tert*-Butyldimethylsilyl. **a**:  $R^1 = p$ -Nitrophenylethyl, **b**:  $R^1 =$  Allyl; Tf =  $CF_3SO_2$ .



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

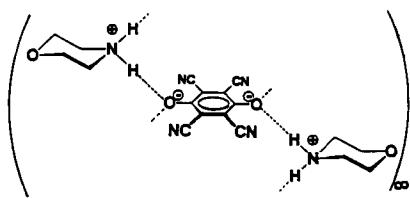
Angew. Chem. 1993, 105, 408...410

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

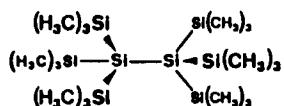
**For the USA and Canada:** ANGEWANDTE CHEMIE (ISSN 0044-8249) is published monthly by VCH Publishers, Inc., 303 N.W. 12th Avenue, Deerfield Beach FL 33442-1788; Telefax (305) 428-8201; Telephone (305) 428-5566 or (800) 422-8824. Second-class postage pending at Deerfield Beach FL 33441. Annual subscription 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 Radikal-Kation-Stabilisierung auf unerwartet niedrige Werte. Im  $\pi$ -Radikal anion von 2 lässt sich ESR/ENDOR-spektroskopisch erhebliche Spin-Delokalisierung in die  $\text{SiSi}_3$ -Gerüste nachweisen.

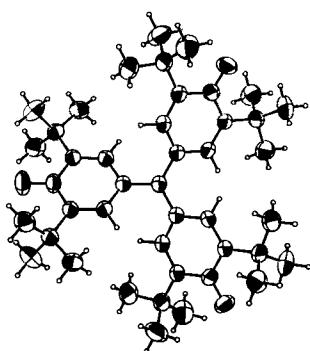


1

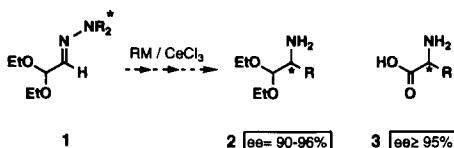


2

**Das erste strukturell charakterisierte Triplett-Diradikal**, die Titelverbindung, hat angenähert  $D_3$ -Symmetrie mit gleichartig verdrillten 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  $\alpha$ -SAMP/RAMP-Hydrazoneacetale 1** basiert ein neuer, hohenantioselektiver Zugang zu synthetisch vielseitig nutzbaren  $\alpha$ -Aminoacetalen 2 sowie  $\alpha$ -Aminosäuren 3. R = Me, Et, nPr, iPr, nBu, tBu, Ph.

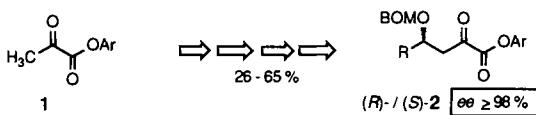


1

2 ee = 90-96%

3 ee ≥ 95%

**Der Natur nachempfunden** ist die enantioselektive Übertragung der Pyruvateinheit 1 auf Aldehyde. Das neue Verfahren unter Anwendung der Hydrazonmethode ermöglicht die effiziente Synthese enantiomerenreiner Benzylloxymethyl(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 O-H $\cdots$ N und O $^{\ominus}$  $\cdots$ H $^{\oplus}$ N zu Stickstoff-Basen unterschiedlicher Stärke

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

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

„Supersilyl“-Verbindungen

(R<sub>3</sub>Si)<sub>3</sub>SiSi(SiR<sub>3</sub>)<sub>3</sub> und  
(R<sub>3</sub>Si)<sub>3</sub>SiC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Si(SiR<sub>3</sub>)<sub>3</sub>: 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

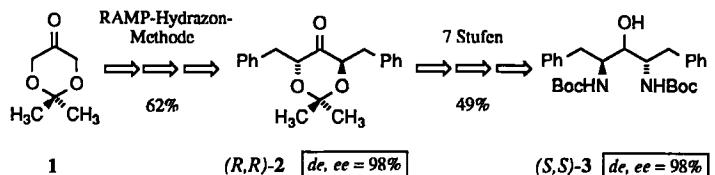
Enantioselektive Synthese von  $\alpha$ -Aminoacetalen und  $\alpha$ -Aminosäuren durch nucleophile 1,2-Addition an Diethoxyacetaldehyd-SAMP-Hydrazen

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-Hydrazen-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 potennten HIV-1-Protease-Inhibitors A-74704 demonstriert.

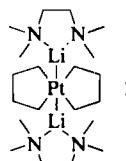


D. Enders\*, U. Jegelka, B. Dücker

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

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

Erst bei 249 °C zerfällt die hochsymmetrische Verbindung 1 trotz der  $\beta$ -Wasserstoffatome der beiden Butan-1,4-diyli-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-Li<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> und *N,N,N',N'*-Tetramethyl-ethylendiamin.

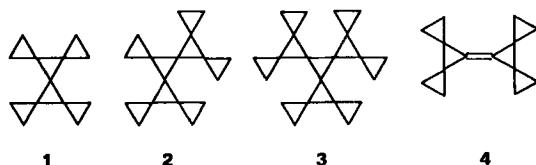


H.-O. Fröhlich\*, R. Wyrwa, H. Görls

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

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

Daß die Erhöhung der Spannung in verzweigten Triangulanan auf die Bindungs-längen 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 Bicyclopropyliden 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.

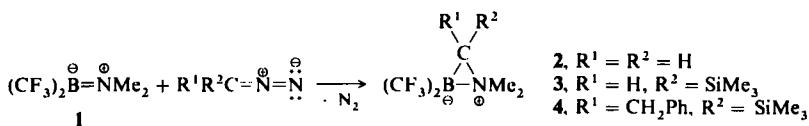


S. I. Kozhushkov, T. Haumann, R. Boese, A. de Meijere\*

Angew. Chem. 1993, 105, 426...429

Perspirocyclopropaniertes [3]Rotan – Ausschnitt aus einem Kohlenstoffnetzwerk mit Spirocyclopan-Einheiten?

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  $\text{CF}_3$ -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.

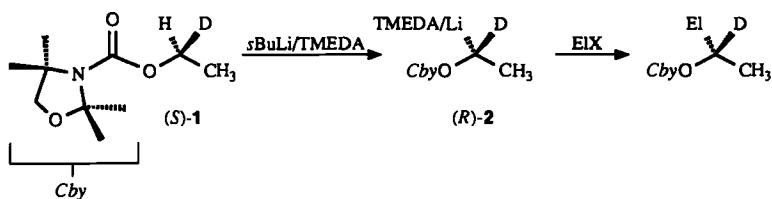


A. Ansorge, D. J. Brauer, H. Bürger\*, T. Hagen, G. Pawelke

Angew. Chem. 1993, 105, 429...430

BNC-Isostere des Cyclopropans und ein borylierter Diazoester aus Diazoverbindungen und (Dimethylamino)bis(trifluoromethyl)boran

Bei der Deprotonierung chiraler deuterierter Carbamate wie (S)-1 mit *sec*-Butyllithium zu (R)-2 treten ungewöhnlich hohe kinetische Isotopeneffekte  $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$  von  $\geq 70$  auf; sie weisen auf die Beteiligung eines quantenmechanischen Tunneleffekts 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 tritium-markierter Alkohole.

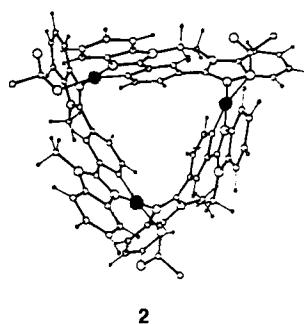
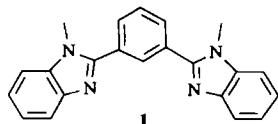


D. Hoppe\*, M. Paetow, F. Hintze

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.

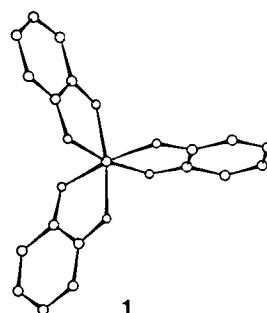


S. Rüttimann, G. Bernardinelli,  
A. F. Williams\*

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

Eine trimere, durch Cyclopalladierung erhaltenen 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<sup>-</sup> = 3,5-Di-*tert*-butyl-1,2-semichinon-Anion; im Bild rechts sind die *t*Bu-Substituenten weggelassen.

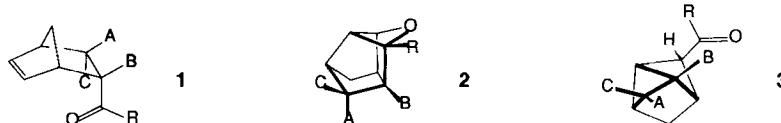


D. M. Adams, A. L. Rheingold, A. Dei,  
D. N. Hendrickson\*

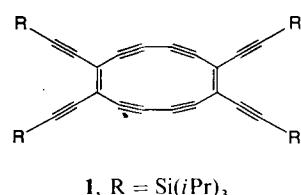
Angew. Chem. 1993, 105, 434...436

Superaustausch über orthogonale magnetische Orbitale in organischen Triradikalen vom  $\pi$ -Typ: Quartettgrundzustand in  $[\text{Ga}(3,5\text{-dtbsq})_3]$

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 nichttallylischen 1,3-Wanderung einer Acylgruppe unter Bildung eines gespannten Ringgerüsts einhergeht. Substituenten beispielsweise A = H; B,C =  $(\text{CH}_2)_4$ ; R = Me.



**Perethinylierte Dehydroannulene** sind durch oxidative Hay-Kupplung eines Tetraethinylethens mit einer freien *cis*-Endiin-Einheit zugänglich. Neben einem gelben Derivat mit einem planaren, aromatischen  $18\pi$ -Elektronenperimeter konnte auch **1** hergestellt werden, das ein gespanntes planares, antiaromatics, zwölfgliedriges Ringsystem enthält. Verdünnte Lösungen von **1** ähneln mit ihrer violetten Farbe sehr Lösungen von  $\text{C}_{60}$ .

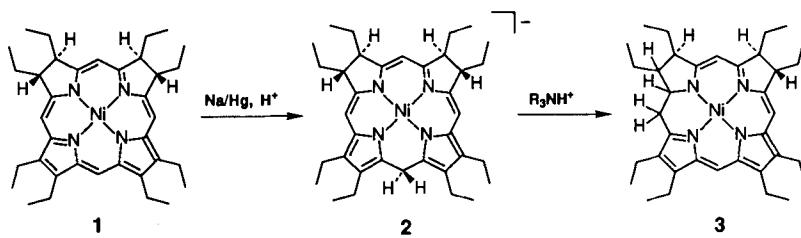


J. Anthony, C. B. Knobler, F. Diederich\*

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

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

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

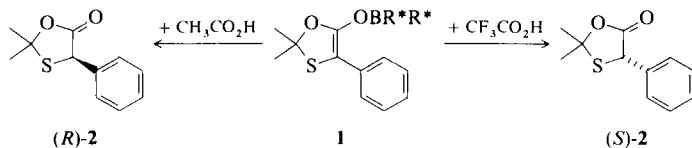


G. K. Lahiri, A. M. Stolzenberg\*

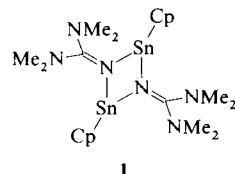
Angew. Chem. 1993, 105, 440...443

Einfache Herstellung von Hexahydroporphyrinkomplexen durch Reduktion von Octaethylisobacteriochlorinnickel(II)

Durch die unterschiedliche Koordination von Essig- und Trifluoressigsäure an das Boratom von Enolat **1** resultieren zwei Reaktionsmechanismen für die Protonierung von **1**. Die Protonierung mit Essigsäure führt zur Anreicherung des (*R*)-Isomers (*R*)-**2**, mit Trifluoressigsäure dagegen bildet sich bevorzugt (*S*)-**2**.  $R^*$  = Isopinocampheyl.



**Nur ein Cp-Ligand wird ausgetauscht**, wenn  $[\text{Cp}_2\text{Sn}]$  mit  $\text{LiN}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$  reagiert. Dabei entsteht **1**, der erste oligomere Cyclopentadienylzinn(II)-Komplex und der erste Iminozinn(II)-Komplex. In THF liegt **1** als 1:1-Gemisch aus *cis*- und *trans*-Isomer vor, während in Toluol nur das *cis*-Isomer nachweisbar ist und im Kristall nur das *trans*-Isomer existiert.

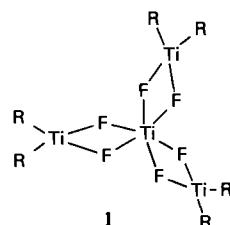
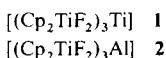


T. Haubenreich, S. Hüning\*, H.-J. Schulz

Angew. Chem. 1993, 105, 443...445

Stereoselektive Protonierungen von Bor-enolaten

**Verzerrt oktaedrisch und propellerartig** sind die zentralen Metallatome in Kristallen von **1** und **2** umgeben. Diese Komplexe sind die ersten metallorganischen Fluorotitan(III)-Komplexe und auch die ersten paramagnetischen Titankomplexe mit mehr als zwei Ti-Atomen.  $R = \text{Cp}$ .

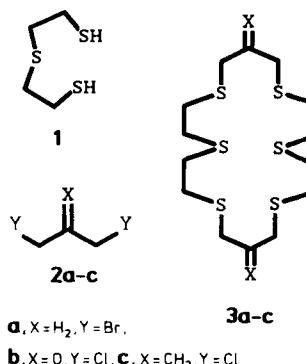


F.-q. Liu, H. Gornitzka, D. Stalke, H. W. Roesky\*

Angew. Chem. 1993, 105, 447...448

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

**Auch in Gegenwart funktioneller Gruppen** gelingt die 2 + 2-Cyclisierung von **1** und **2** zu Thiokronenethern **3** in guten Ausbeuten, wenn in Gegenwart von  $\text{B}(\text{O}i\text{Pr})_3/\text{Al}(\text{O}i\text{Pr})_3$  gearbeitet wird. Mit **3b** wurde der sandwichartige kationische Komplex  $[\text{Ag}_4(\mathbf{3b})_2]^{4+}$  hergestellt, der auch in Lösung stabil ist.

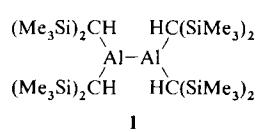


J. J. H. Edema\*, H. T. Stock, J. Buter, R. M. Kellogg\*, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, F. van Bolhuis

Angew. Chem. 1993, 105, 448...451

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

**Keine reduktive Spaltung, sondern eine Stärkung der Al-Al-Bindung** ist das Resultat der Reduktion des Dialans **1** mit Lithium. Das nach Zugabe von tmada isolierte Salz enthält **1** als Radikal-anion, in dem nach den Befunden einer Röntgenstrukturanalyse die Al-C-Bindungen deutlich länger ( $+0.06 \text{ \AA}$ ) und die Al-Al-Bindung erheblich kürzer ( $-0.13 \text{ \AA}$ ) sind als in **1**. Dies spricht in Einklang mit den Ergebnissen von MO-Berechnungen für eine Stabilisierung der Al-Al-Bindung durch das zusätzliche Elektron.

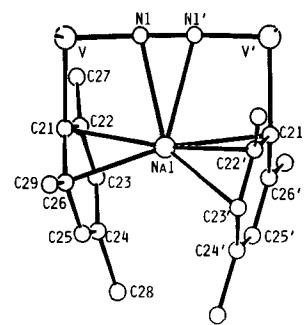
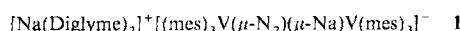


C. Pluta, K.-R. Pörschke\*, C. Krüger, K. Hildenbrand

Angew. Chem. 1993, 105, 451...453

Eine Al-Al-Einelektronen- $\pi$ -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  $[\text{V}(\text{mes})_3(\text{thf})]$  mit Na unter  $\text{N}_2$  und liefert bei der Protonierung  $\text{NH}_3$  und  $\text{N}_2\text{H}_4$ . Im Strukturbild rechts sind je zwei mes-Liganden an V und  $\text{V}'$  weggelassen.

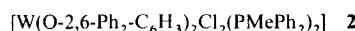
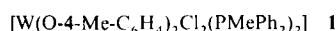


R. Ferguson, E. Solari, C. Floriani\*,  
A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli

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

Fixierung und Reduktion von  $\text{N}_2$  durch  $\text{V}^{\text{II}}$  und  $\text{V}^{\text{III}}$ : 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  $0.12 \text{ \AA}$  kürzeren W-O-Bindungen in **1** ermöglichen eine stärkere W-O- $\pi$ -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.

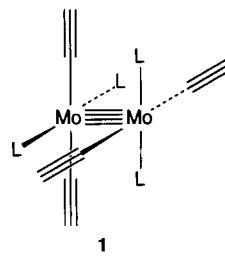


L. M. Atagi, J. M. Mayer\*

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

Strukturvergleich zwischen dem diamagnetischen  $[\text{W}(\text{O-4-Me-C}_6\text{H}_4)_2\text{Cl}_2(\text{PMePh}_2)_2]$  und verwandten paramagnetischen 2,6-Diphenylphenoxyd-Komplexen: sterische Einflüsse auf  $\pi$ -Bindung und elektronische Struktur

**Ein  $\pi(\text{CC})\text{-}\delta(\text{MM})\text{-}\pi(\text{CC})$ -Elektronengerüst** enthält die Titelverbindung **1**, der einfachste (und erste röntgenographisch charakterisierte) Komplex des Typs  $[\text{M}_2(\text{CCR})_4(\text{PMe}_3)_4]$ . 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  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}$ , auf.  $\text{L} = \text{PMe}_3$ .

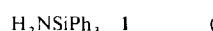


T. C. Stoner, S. J. Geib, M. D. Hopkins\*

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

$[\text{Mo}_2(\text{CCH})_4(\text{PMe}_3)_4]$ , eine Dimetallapolyin-Stammverbindung

**Der  $\pi$ -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<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>, Triph = 2,4,6-Ph<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>.

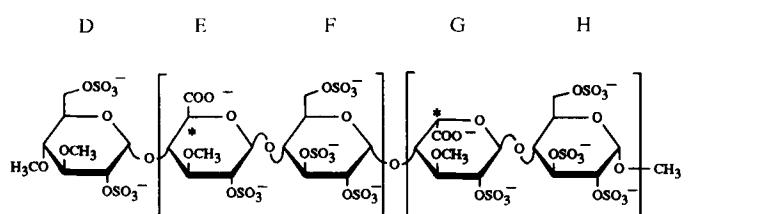


K. Ruhlandt-Senge, R. A. Bartlett,  
M. M. Olmstead, P. P. Power\*

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



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

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

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

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

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

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

**Molecular Modelling für Anwender**  
R. W. Kunz

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

**Oligonucleotides and Analogues. A Practical Approach**  
F. Eckstein

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

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

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

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

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

**Natural Products. A Laboratory Guide**  
R. Ikan

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. Oesterhelt, H. Offermanns, 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 Schippe

**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.