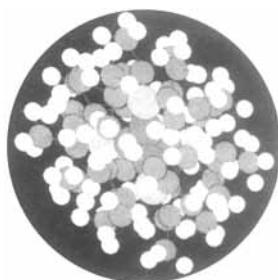


# ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben  
von der Gesellschaft  
Deutscher Chemiker

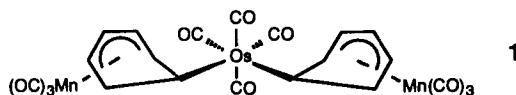
105 (1993) 7

Das Titelbild zeigt ein computererzeugtes Kugel-Stab-Modell von Tetrakis(tert-butylsilyl)-tetrahedro-tetrasilan, der ersten molekularen Siliciumverbindung mit Si<sub>4</sub>-Tetraeder (violett). Dieses Tetrasilatetrahedran ist nach Ge<sub>6</sub>-Prismanen und Si<sub>8</sub>- und Sn<sub>8</sub>-Cubanen ein weiterer Meilenstein in der Synthese hochsymmetrischer gespannter Polycyclen, die ausschließlich aus höheren Homologen des Kohlenstoffs aufgebaut sind. Es ist eine erneute Bestätigung dafür, wie ungewöhnliche Molekülgerüste durch sperrige Substituenten stabilisiert werden können. Mehr über die Synthese, die sicherlich in mehreren Arbeitsgruppen versucht wurde und wird, und die Eigenschaften dieser Verbindung berichten N. Wiberg et al. auf den Seiten 1140 ff.



## Aufsätze

Den wichtigsten Reaktionstypen der Metallorganischen Chemie begegnet man bei der Synthese von Komplexen mit Kohlenwasserstoffbrücken, die Thema dieser Übersicht sind.  $\mu$ -Kohlenwasserstoffkomplexe mit ihren oft ästhetisch reizvollen Strukturen wie 1 sind unter anderem Modellsubstanzen für Intermediate der Fischer-Tropsch-Synthese und chemisorbierte, ungesättigte Kohlenwasserstoffe an Metalloberflächen (heterogene Katalyse).



W. Beck\*, B. Niemer, M. Wieser

Angew. Chem. 1993, 105, 969 ... 996

Methoden zur Synthese von ( $\mu$ -Kohlenwasserstoff)-Übergangsmetallkomplexen ohne Metall-Metall-Bindung

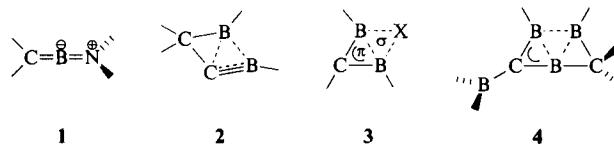
Gezielt in Tumore eingebrachtes <sup>10</sup>B sollte eine neue Möglichkeit der Krebstherapie eröffnen, denn die bei dessen Reaktion mit harmlosen thermischen Neutronen gebildeten energiereichen Produkt-Ionen  ${}^4\text{He}^{2+}$  und  ${}^7\text{Li}^+$  wirken nur in unmittelbarer Nähe ihres Entstehungsortes zellabtötend. Für die maximale Effizienz der Behandlung müßten sich die Bor-Isotope im Zellkern befinden, d. h. die borhaltige Verbindung müßte zuerst in den Tumor, dann durch die Zellwand und schließlich in den Zellkern gelangen, ohne sich gleichzeitig in anderen Geweben anzureichern. Wie weit die Forschungen auf diesem Gebiet aus der Sicht der Chemie bereits gediehen sind, zeigt diese Übersicht.

M. F. Hawthorne\*

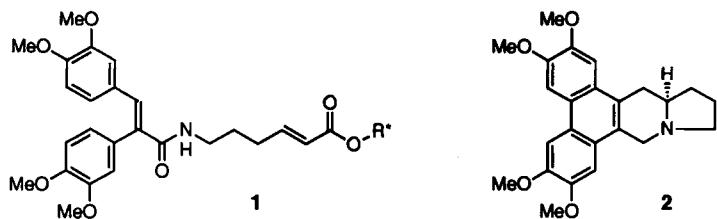
Angew. Chem. 1993, 105, 997 ... 1033

Die Rolle der Chemie in der Entwicklung einer Krebstherapie durch die Bor-Neutroneneinfangreaktion

**Der Elektronenmangel am dikoordinierten Boratom** in Methylenboranen kann auf zwei Arten herabgesetzt werden: „Klassisch“ durch  $\pi$ - $\pi$ -Delokalisierung formal nichtbindender benachbarter Elektronenpaare wie in Aminomethylenboranen **1** und – im Mittelpunkt dieser Übersicht – „nichtklassisch“ durch Bildung von Mehrzentrenbindungen, wie in den Formeln **2–4** angedeutet. Methylenborane dieses Typs ähneln in ihren strukturellen und spektroskopischen Eigenschaften Carbenium-Ionen mit starker  $\sigma$ - $\pi$ -Delokalisierung (Hyperkonjugation, Verbrückung) und Übergangsmetallkomplexen mit starken agostischen Wechselwirkungen.



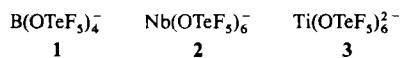
**Verbindungen mit zwei unterschiedlichen  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonylgruppen** können mit der Titelreaktion, für die es drei experimentelle Versionen gibt, in einem Schritt regio- und stereoselektiv zu polycyclischen Produkten umgesetzt werden. Bei der Synthese von Alkaloiden, Steroiden, Terpenoiden und anderen Naturstoffen haben sich diese und verwandte Methoden als äußerst nützlich erwiesen; ihr Potential zeigt die Synthese des natürlich vorkommenden Tylophorin-Enantiomers **2** aus dem chiralen Amidester **1** ( $R^*$  = Phenylmenthyl).



## Highlights

**Als vorläufiger Höhepunkt der Carbenoidforschung** darf die Röntgenstrukturanalyse von 1-Chlor-2,2-bis(chlorphenyl)-1-lithioethen **1** gelten (G. Boche et al., siehe S. 1081 f.). Die Strukturparameter von **1** bestätigen beispielsweise die von Köbrich vorhergesagte Umhybridisierung am Carbenoid-C-Atom. Dieser Erfolg wird das Erforschen des Zusammenhangs zwischen Struktur und Reaktivität von Carbenoiden bestimmt beflügeln.

**Eine Lösung ohne Kation-Anion-Wechselwirkungen** kann mit schwach koordinierenden Anionen recht gut angenähert werden. Damit werden die Voraussetzungen zur Stabilisierung koordinativ ungesättigter Kationen geschaffen, die ungewöhnliche Bindungsverhältnisse aufweisen und/oder als katalytisch aktive Spezies diskutiert werden. Strauss et al. haben nun Tellurat-haltige Anionen wie **1–3** eingeführt, die gegenüber den vielfach verwendeten Tetraarylboraten und Carboran-Anionen eine Reihe von Vorteilen aufweisen und mit denen Kationen wie  $[\text{Ag}(\text{CO})_2]^+$  und  $[\text{Ag}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)_3]^+$  (Gegenion **1** bzw. **3**) isoliert werden können.



A. Berndt \*

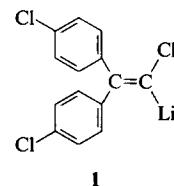
Angew. Chem. 1993, 105, 1034...1058

Klassische und nichtklassische Methylenborane

M. Ihara\*, K. Fukumoto\*

Angew. Chem. 1993, 105, 1059...1071

Synthese polycyclischer Naturstoffe durch intramolekulare doppelte Michael-Addition



A. Maercker\*

Angew. Chem. 1993, 105, 1072...1074

Röntgenstrukturanalyse eines Alkyldien-carbenoids geglückt – ein Meilenstein in der Carbenoidforschung

K. Seppelt\*

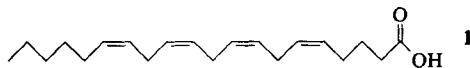
Angew. Chem. 1993, 105, 1074...1076

„Nichtkoordinierende“ Anionen

**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.

**Obwohl recht einfach aufgebaut**, haben Metaboliten der Arachidonsäure **1** große Bedeutung bei der Regulation elementarer Lebensprozesse wie der Immunabwehr und der Rezeptor-gesteuerten Signalüberwachung im Nervengewebe. Kürzlich konnte der erste natürliche Ligand des Cannabinoidrezeptors, der unter anderem die Bewegungssteuerung und das Schmerzempfinden kontrolliert, aus Schweinehirn isoliert werden: das *N*-(2-Hydroxyethyl)amid von **1**. Versuche, andere Arachidonsäurederivate als spezifische Liganden dieses Rezeptors zu identifizieren, schlugen bislang fehl.



W. D. Lehmann\*, G. Fürstenberger

*Angew. Chem.* 1993, **105**, 1076...1078

Lineare Arachidonsäuremetaboliten mit biologischer Aktivität – der erste endogene Cannabinoidrezeptor-Ligand

## Correspondenz

**Funktioniert das Peer-Review-Verfahren**, d. h. ist es fair und ermöglicht es die korrekte Beurteilung der Bedeutung von Publikationen? Dieser Frage ging H. D. Daniel (*Angew. Chem.* 1993, **105**, 247) in einer Untersuchung des Gutachtensystems der *Angewandten Chemie* nach, die wichtige Aspekte dieses Verfahrens beleuchtete. Die Diskussion zwischen Ross und Daniel sollte daher jeden Leser interessieren.

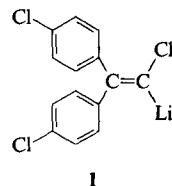
P. F. Ross\*/H. D. Daniel\*

*Angew. Chem.* 1993, **105**, 1079...1080

Concerning „An Evaluation of the Peer Review Process at *Angewandte Chemie*“/Reply

## Zuschriften

**12 pm ist die C1-Cl-Bindung im Carbenoid **1** länger** als in der entsprechenden Verbindung mit H statt Li. Dies erklärt die leichte Reaktion von Carbenoiden mit Nucleophilen RLi und bestätigt Ergebnisse von Rechnungen sowie  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten. Die röntgenographisch ermittelte Struktur von **1** ist darüber hinaus auch in Einklang mit der Stereochemie der Umsetzung von Carbenoiden mit RLi sowie der Fritsch-Buttenberg-Wiechell-Umlagerung von Vinylcarbenoiden.

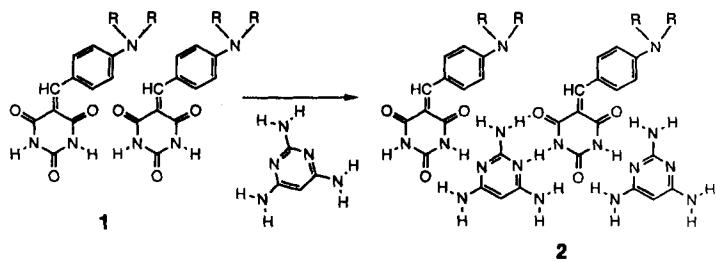


G. Boche\*, M. Marsch, A. Müller, K. Harms

*Angew. Chem.* 1993, **105**, 1081...1082

1-Chlor-2,2-bis(4-chlorphenyl)-1-lithioethen · TMEDA · 2 THF: Struktur eines Li-Cl-Carbenoids

An eine Enzymreaktion erinnert der für die Hydrolyse des Barbitursäurelipids **1**,  $\text{R} = \text{C}_{16}\text{H}_{33}$ , vorgeschlagene Mechanismus, wenn dieses in einer Bandstruktur mit 2,4,6-Triaminopyrimidin (TAP) an der Gas-Wasser-Grenzfläche vorliegt (**2**). Die TAP-katalysierte Hydrolyse bei pH 6.5 ist vierzehnmal so schnell wie die reine  $\text{OH}^-$ -Addition an die C-C-Doppelbindung bei pH 10.



R. Ahuja, P.-L. Caruso, D. Möbius\*, W. Paulus, H. Ringsdorf\*, G. Wildburg

*Angew. Chem.* 1993, **105**, 1082...1085

Bildung molekularer Bänder durch Wasserstoffbrücken an der Gas-Wasser-Grenzfläche: molekulare Erkennung und quantitative Hydrolyse von Barbitursäurelipiden

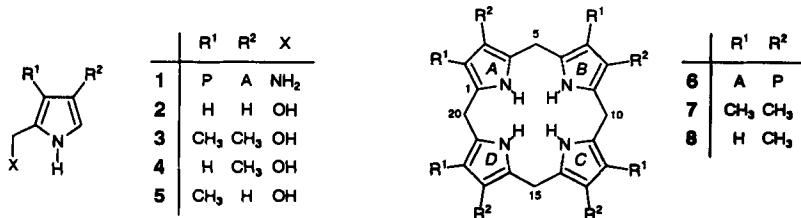
An jeweils drei Kupfer(II)-Ionen ist jeder der Benzotriazolato(bta)-Liganden im Titelkomplex mit zentraler tetraedrischer  $\text{Cu}_5$ -Einheit gebunden. Entsprechend könnte Hbta, ein bekannter Korrosionshemmer für Kupfer, auch an zwei Metallatome der zu schützenden Oberfläche und eines der darunterliegenden Schicht koordiniert sein. Ergebnisse von Molecular-Modeling-Studien legen nahe, daß die Wechselwirkung von bta<sup>-</sup> mit den Oberflächen von  $\text{Cu}_2\text{O}$  und CuO dann optimal ist, wenn der Ligand senkrecht zur (110)-Fläche steht.

J. Handley, D. Collison, C. D. Garner\*, M. Hellwell, R. Docherty, J. R. Lawson, P. A. Tasker\*

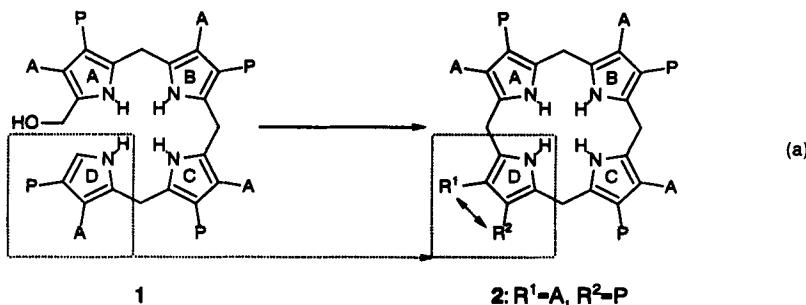
*Angew. Chem.* 1993, **105**, 1085...1087

Hexakis(benzotriazolato)tetrakis(2,4-pentandionato)pentakupfer(II): ein Modell für die Korrosionshemmung

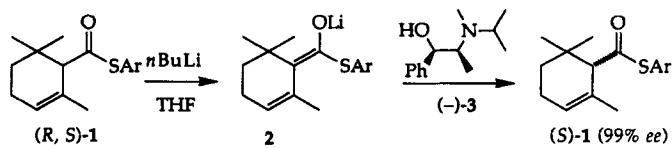
**Das Substitutionsmuster am Pyrrol** ist entscheidend für die hohe Tendenz zur Umwandlung von Porphobilinogen **1** in Uroporphyrinogen III **6**. Dies ergaben Modellreaktionen mit den Hydroxymethylpyrrolen **2–5** sowie semiempirische Rechnungen, deren Ergebnisse zeigen, daß das als Intermediat zu formulieren-de acyclische Tetramer aus **3** aufgrund von 1,3-Allylspannung bevorzugt in einer cyclischen Konformation vorliegt, aus der heraus die Cyclisierung sehr leicht erfolgen kann.  $P = (\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\text{H}$ ,  $A = \text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ .



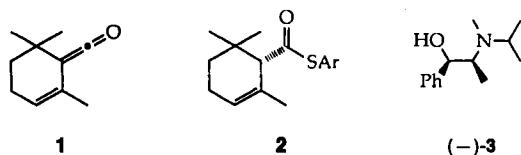
**Die direkte Bildung eines Spirotetrapyrrol-Intermediats** aus Hydroxymethylbilan **1** ist energetisch wesentlich ungünstiger als die Bildung eines kationischen  $\sigma$ -Komplexes im ersten Cyclisierungsschritt zu Uroporphyrinogen III **2**, wie Rechnungen an Modellverbindungen ( $A, P = H$  oder  $\text{Me}$ ) ergaben. Für die Biosynthese von **2** aus **1** [Gl. (a)], die unter D-Ring-Inversion verläuft, kann daher ein alternativer Mechanismus formuliert werden, der als wesentliche Reaktionsschritte eine stereoselektive H-Abstraktion sowie [1,5]-sigmatrope Verschiebungen beinhaltet.  $P = (\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\text{H}$ ,  $A = \text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ .



Mit über 99% ee verläuft die Protonierung des aus racemischem **1** erhaltenen Thioesterenolats **2** mit (–)- und (+)-*N*-Isopropylephedrin (–)**3** bzw. (+)**3** als chiraler Protonenquelle. Dieses in großem Maßstab durchgeführte Verfahren eröffnet den Zugang zu einer Vielzahl enantiomerenreiner Terpenoide.



**Hohenantioselektiv, obwohl 95% der Protonen aus einer achiralen Quelle stammen**, verlaufen die Umsetzungen von **1** mit lithiierten aromatischen Thiolen zu **2** in Gegenwart von 5 Mol-% des chiralen Katalysators **3**. Ar = Ph, 2-Naphthyl, *p*-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.



L. F. Tietze\*, H. Geissler

Angew. Chem. 1993, 105, 1087...1089

Warum ist Porphobilinogen das biologische Substrat für die Bildung der Porphyrine? Rechnungen zur Konformation acyclischer Tetrapyrrole sowie säurekatalysierte Cyclisierung von Hydroxymethylpyrrolen

L. F. Tietze\*, H. Geissler

Angew. Chem. 1993, 105, 1090...1091

Untersuchungen zur Biosynthese der Pigmente des Lebens: Rechnungen zur Bildung von Uroporphyrinogen III aus Hydroxymethylbilan und Beschreibung eines neuen Mechanismus zur D-Ring-Inversion

C. Fehr\*, I. Stempf, J. Galindo

Angew. Chem. 1993, 105, 1091...1093

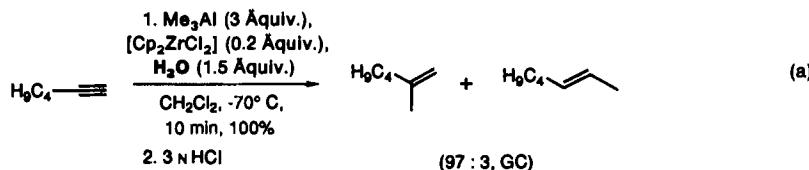
Hohenantioselektive Protonierung von Thioesterenolaten

C. Fehr\*, I. Stempf, J. Galindo

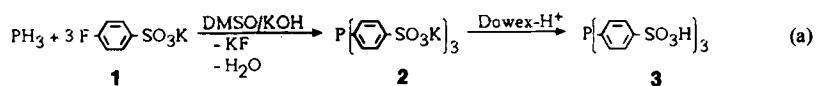
Angew. Chem. 1993, 105, 1093...1095

Enantioselektive Addition von aromatischen Thiolen an ein Keten

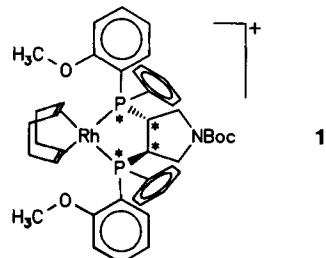
**Innerhalb von Minuten bei  $-23^{\circ}\text{C}$**  lassen sich durch Zr-katalysierte Methyl- oder Ethylaluminierung von terminalen Alkinen Alkenylalane erzeugen, wenn stöchiometrische Mengen Wasser zugesetzt werden. Aus den Alkenylalananen sind stereoselektiv Alkene synthetisierbar. Reaktion (a) verläuft sogar bei  $-70^{\circ}\text{C}$  schnell. Das nun schon öfter beobachtete „Wasser-Phänomen“ ist allerdings noch unverstanden.



**Im superbasischen Medium Dimethylsulfoxid/KOH** lassen sich durch Umsetzung von Kalium-*p*-fluorbenzolsulfonat **1** mit  $\text{PH}_3$  [Gl. (a)], primären oder sekundären Phosphanen wasserlösliche Phosphane **3** mit sulfonierte aromatischen Substituenten herstellen. Das Trianion  $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-SO}_3^-)_3]$  in  $2 \cdot \text{KCl} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  ist die erste derartige Verbindung, die auch röntgenstrukturanalytisch charakterisiert werden konnte.



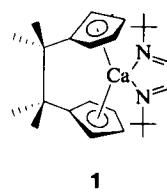
**Sehr hohe Enantiomerenüberschüsse** lassen sich leichter dann erreichen, wenn der Katalysator  $C_2$ -symmetrische Liganden als chirale Induktoren enthält. Dies trifft zumindest im Falle der katalytischen Hydrierung mit Rhodiumkomplexen **1** von 3,4-Bis(phosphino)-pyrrolidinen nicht zu: Bei der Hydrierung von (*Z*)- $\alpha$ -Acetamidoziimtsäure werden mit dem  $C_2$ -symmetrischen und dem asymmetrischen Liganden ähnliche Ergebnisse erzielt.  $\text{Boc} = \text{tert-Butoxycarbonyl}$ ; Gegenion  $\text{BF}_4^-$ .



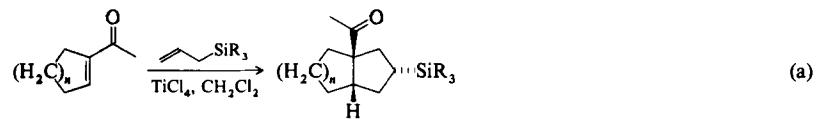
**Ga<sub>4</sub>N<sub>4</sub>- und In<sub>4</sub>N<sub>4</sub>-Würfel** sind die zentralen Struktureinheiten der tetrameren Iminometallane **1** bzw. **2**, die aus Pentafluoranilin und dem entsprechenden Trimethylmetallan durch Methanabspaltung zugänglich sind. Charakteristisch für diese Verbindungen ist die Zunahme der Verzerrung des Cubangerüsts mit steigender Masse des Metallatoms.



**Die reduktive Dimerisierung von 6,6-Dialkylfulvenen** durch elementares Calcium oder Strontium führt glatt zu den ersten *ansa*-Metallocenderivaten dieser Metalle. Das leuchtend rote 1,4-Diazadien-Addukt **1** konnte strukturell charakterisiert werden.



**Nützliche Vorstufen für cyclopentanoide Naturstoffe und mittlere Ringe** lassen sich durch die Titelreaktion (a) gewinnen. Es wird postuliert, daß an dieser neuen Anellierungsreaktion eine kationische 1,2-Silyl-Verschiebung über ein Kation mit pentavalentem Silicium beteiligt ist.



P. Wipf\*, S. Lim

*Angew. Chem.* 1993, 105, 1095...1097

Schnelle Carbaluminierung von Alkinen in Gegenwart von Wasser

O. Herd, K. P. Langhans, O. Stelzer\*, N. Weferling, W. S. Sheldrick

*Angew. Chem.* 1993, 105, 1097...1099

Ein neuer Zugang zu wasserlöslichen Phosphanen mit *para*-sulfonierte Phenylsubstituenten – Kristallstruktur von  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-SO}_3\text{K})_3 \cdot \text{KCl} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$

U. Nagel\*, T. Krink

*Angew. Chem.* 1993, 105, 1099...1101

Katalytische Hydrierung mit Rhodiumkomplexen, die dipamp-pyrphos-Hybridliganden enthalten

T. Belgardt, H. W. Roesky\*, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt

*Angew. Chem.* 1993, 105, 1101...1102

$(\text{C}_6\text{F}_5\text{NGaMe})_4$  und  $(\text{C}_6\text{F}_5\text{NInMe})_4$ : die ersten Gallium-Stickstoff- und Indium-Stickstoff-Verbindungen mit Cubanstrukturen

M. Rieckhoff, U. Pieper, D. Stalke, F. T. Edelmann\*

*Angew. Chem.* 1993, 105, 1102...1104

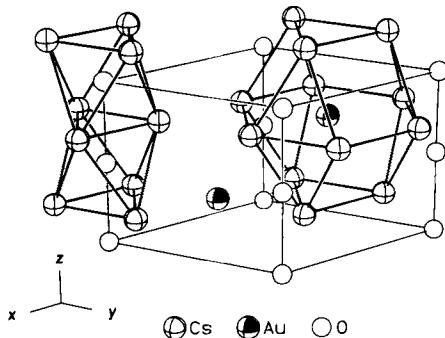
*ansa*-Metallocene von Calcium und Strontium: Eintopsynthese von Organometallkomplexen der schwereren Erdalkalimetalle

H.-J. Knölker\*, N. Foitzik, H. Goesmann, R. Graf

*Angew. Chem.* 1993, 105, 1104...1106

Eine vielseitige und effiziente Synthese anellierter Cyclopentane durch stereoselektive Cycloaddition von Allylsilanen und Cycloalkenylmethylketonen

Durch Interdiffusion von  $\text{Cs}_2\text{O}$  und  $\text{CsAu}$  entsteht ein ternäres Oxid mit anionischem Gold. Nach Au-L<sub>3</sub>-XANES-spektroskopischen Befunden ist der anionische Charakter von Gold in  $\text{Cs}_3\text{AuO}$  noch ausgeprägter als in  $\text{CsAu}$ . Das Bild rechts gibt die Struktur des Oxiids wieder.

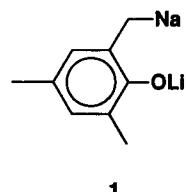


C. Feldmann, M. Jansen\*

*Angew. Chem.* 1993, 105, 1107...1108

$\text{Cs}_3\text{AuO}$ , das erste ternäre Oxid mit anionischem Gold

**Li-O-Wechselwirkungen bestimmen die Struktur von 1**, das die für Superbasen aus  $\text{RLi}$  und  $\text{R'OM}$  ( $\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ) vermuteten Strukturelemente, M-C- und Li-O-Bindung, im selben Molekül enthält. 1 bildet ein tmeda-koordiniertes Tetramer mit zentralem  $\text{Li}_4\text{O}_4$ -Würfel und tetragonal-pyramidal koordinierten O-Atomen. Seine Struktur bietet eine mögliche Erklärung für die Aktivierung von Organolithiumverbindungen durch Alkalimetallalkoxide.

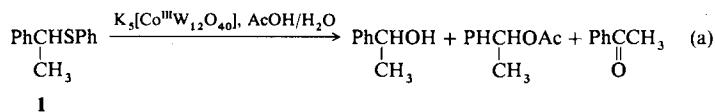


S. Harder, A. Streitwieser\*

*Angew. Chem.* 1993, 105, 1108...1110

Die erste Kristallstruktur einer Organo-natrium-Lithiumalkoxid-Verbindung – Modell einer Superbase

**Uni- oder bimolekulare Bindungsspaltung** bei der Reaktion von 1 gemäß Gleichung (a) – dieser Frage wurde durch den Einsatz von enantiomerenreinem (*R*)-1, durch das Arbeiten mit und ohne Base und durch detaillierte Produktanalysen nachgegangen. Die experimentellen Befunde sprechen deutlich für einen unimolekularen Weg, der zunächst zu einem Kontakt- und dann zu einem Solvens-getrennten Radikalkationenpaar führt.

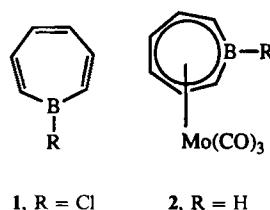


E. Baciocchi\*, E. Fasella, O. Lanzalunga, M. Mattioli

*Angew. Chem.* 1993, 105, 1110...1112

Stereochemie der C-S-Bindungsspaltung im 1-Phenylethyl(phenyl)sulfid-Radikalkation – Hinweise auf einen unimolekularen Reaktionsweg

Eine planare,  $C_{2v}$ -symmetrische Struktur hat 1-Chlorborepin 1, wodurch bewiesen ist, daß 1 und wohl auch 1*H*-Borepin aromatische Verbindungen sind. Aus 1 läßt sich der Mo-(CO)<sub>3</sub>-Komplex herstellen, von dem ebenfalls die Struktur bestimmt wurde und der zum stabilen 2 reduziert werden konnte.

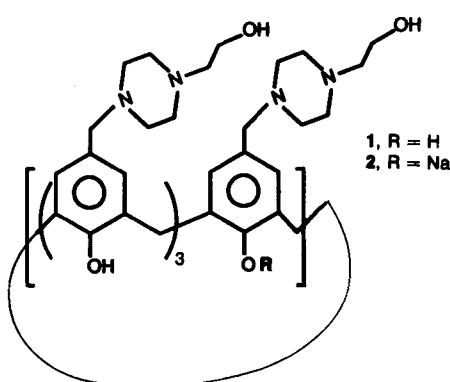


A. J. Ashe III\*, J. W. Kampf, W. Klein, R. Rousseau

*Angew. Chem.* 1993, 105, 1112...1113

Strukturbeweis der Aromatizität von Borepinen: ein Vergleich von 1-Chlorborepin und Tricarbonyl(1-chlorborepin)-molybdän

Je nach Größe des Gasts kann das Calix[4]aren 1 einen flachen, weiten oder einen tiefen, engen Hohlraum zu dessen Aufnahme bieten. Schon bei der Synthese bindet 1 *N*-(2-Hydroxyethyl)-*N'*-methylpiperazin in einem großen, flachen Hohlraum. Das Na-Salz 2 bindet  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Et}$  in einem tiefen Hohlraum.

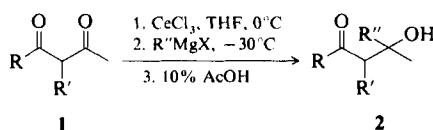


J. L. Atwood\*, G. W. Orr, S. G. Bott, K. D. Robinson

*Angew. Chem.* 1993, 105, 1114...1115

Supramolekulare Komplexe von Calix[4]-arenen mit beweglichem erweitertem Hohlraum – Struktur einer molekularen Venusfliegenfalle

**β-Hydroxyketone 2 entstehen in guten Ausbeuten durch  $\text{CeCl}_3$ -vermittelte Addition von Grignard-Verbindungen an 1,3-Diketone 1. Bei dieser chemoselektiven Reaktion wird wahrscheinlich erst ein Komplex aus 1 und  $\text{CeCl}_3$  gebildet, an dem  $\text{R''MgX}$  an der sterisch weniger gehinderten CO-Gruppe angreift. R' = Me, Ph, nPr,  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$ ,  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2$ .**



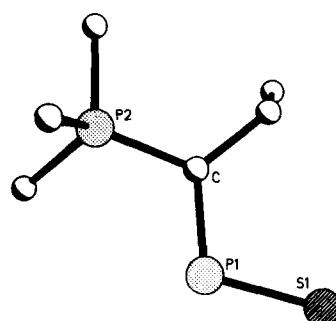
Eine quantitative 1,5-Eletrocyclisierung findet bei der Thermolyse der 2-Vinylcycloalkenyl- $\alpha$ -azidoacrylester 1 zu den substituierten Cycloalkano-2*H*-pyrrolen 2 statt. Produkte aus der Reaktion des Vinylazids oder -nitrens mit der ungesättigten Seitenkette wurden nicht gefunden.



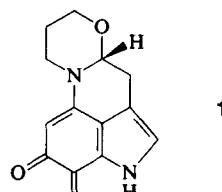
R' = H; Ph;  $\text{CH}=\text{CH-Ph}$

Ein monomeres Phosphor(III)-chalcogenid, das Thioxophosphan 1, konnte erstmals in Substanz isoliert und strukturell charakterisiert werden (zentrales C-P-S-Gerüst rechts). Die bisher bekannten Thioxophosphane  $\text{R}-\text{P}=\text{S}$  ( $\text{R}$  = Halogen, Alkyl etc.) konnten wegen ihrer Reaktivität nur indirekt nachgewiesen werden. Bei der Beschreibung der Bindungsverhältnisse in 1 kommt der polaren Grenzformel große Bedeutung zu.

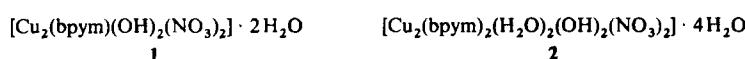
$\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{Et})\text{P}=\text{S}$  1



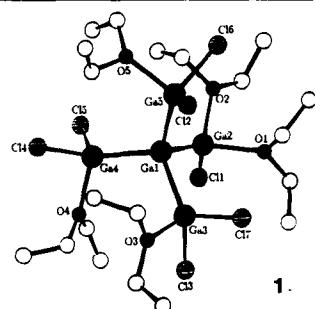
Erstmals in Pilzen gefunden wurde mit Haematopodin 1 ein Pyrrolochinolin-Derivat: 1 entsteht bei der Zersetzung des nativen Farbstoffs des Blut-Helmlings. Verbindungen dieses Typs, die auch in Meeresschwämmen vorkommen, können durch intramolekulare Cyclisierung von 6,7-Dihydroxytryptaminen synthetisiert werden – ein mögliches Modell für ihre Biosynthese.



Abwechselnd 2,2'-Bipyrimidin(bpym)- und Hydroxoliganden überbrücken die Metallatome im Komplex 1, der als kettenförmiges Koordinationspolymer vorliegt. In diesem treten entlang der Kette alternierend ferro- und antiferromagnetische Wechselwirkungen zwischen den  $\text{Cu}^{II}$ -Zentren auf. In der dimeren Stammverbindung 2 mit zentraler, OH-verbrückter  $\text{Cu}_2$ -Einheit und terminalen bpym-Liganden liegt dagegen eine starke ferromagnetische Kopplung zwischen den  $\text{Cu}^{II}$ -Zentren vor.



Oxidationsstufen zwischen 0 und II können den fünf Ga-Atomen der Titelverbindung 1 in Abhängigkeit von den jeweiligen Liganden zugeordnet werden. Jedes Ga-Atom ist tetraedrisch umgeben, das zentrale dabei von vier weiteren Ga-Atomen. Kristallines 1 kann bei  $-30^\circ\text{C}$  aus einer kryochemisch hergestellten Lösung von  $\text{GaCl}$  in Toluol/Diethylether isoliert werden.



G. Bartoli\*, E. Marcantoni, M. Petrini

Angew. Chem. 1993, 105, 1115...1116

$\text{CeCl}_3$ -vermittelte Addition von Grignard-Verbindungen an 1,3-Diketone

C. Vogel\*, B. Schnippenkötter,  
P. G. Jones, P. Bubenitschek

Angew. Chem. 1993, 105, 1116...1117

Cycloalkano-2*H*-pyrrole als stabile Zwischenstufen bei der Umwandlung von  $\beta$ -Cycloalkenyl- $\alpha$ -azidoacrylestern in Cycloalkano-1*H*-pyrrole

G. Jochem, H. Nöth, A. Schmidpeter\*

Angew. Chem. 1993, 105, 1117...1119

Ylid-substituierte Thioxophosphane und Dithioxophosphorane

C. Baumann, M. Bröckelmann,  
B. Fugmann, B. Steffan, W. Steglich\*,  
W. S. Sheldrick

Angew. Chem. 1993, 105, 1120...1122

Haematopodin, ein ungewöhnliches Pyrrolochinolin-Derivat aus dem Blut-Helmling (*Mycena haematopus*, Agaricales)

G. De Munno, M. Julve\*, F. Lloret,  
J. Faus, M. Verdaguera, A. Caneschi

Angew. Chem. 1993, 105, 1122...1124

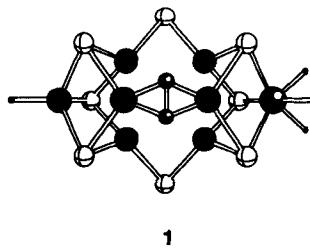
Alternierende ferro- und antiferromagnetische Austauschwechselwirkungen in einem kettenförmigen  $\text{Cu}^{II}$ -Koordinationspolymer

D. Loos, H. Schnöckel\*, D. Fenske

Angew. Chem. 1993, 105, 1124...1125

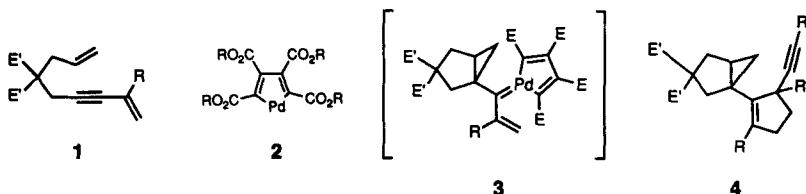
$\{(\text{Et}_2\text{O})_2\text{ClGa}\}\text{Ga}\{\text{GaCl}_2(\text{Et}_2\text{O})\}_3$ : eine molekulare Verbindung mit tetraedrischer  $\text{Ga}_5$ -Einheit

**Am wahrscheinlichsten über einen N<sub>2</sub>-Komplex ähnlich 1.** Diese Antwort auf die Titelfrage folgt zumindest aus Extended-Hückel-Rechnungen an einem Modell des FeMo-Cofaktors der Nitrogenase. **1** weist zwei Charakteristika auf, die eine Aktivierung von N<sub>2</sub> für die Reduktion wahrscheinlich scheinen lassen: eine Schwächung der N-N-Bindung gegenüber der in freiem N<sub>2</sub> und negative Nettoladungen an den N-Atomen. ● = Fe (ganz rechts Mo), ○ = S; N<sub>2</sub> in der Mitte des Moleküls.

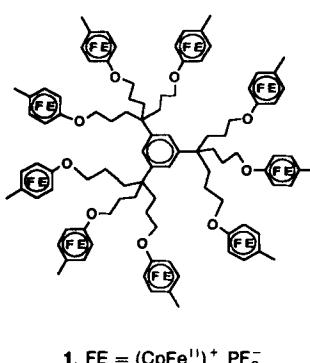


**Der größte bislang bekannte Verdrillungswinkel** an einer C(O)-N-Bindung (74.3°) wurde im Amid **1** IR-, UV- und NMR-spektroskopisch sowie röntgenographisch nachgewiesen. In **1** stehen Thiazolidinring und CO-Gruppe also nahezu senkrecht zueinander, was diese Verbindung außergewöhnlich reaktiv macht.

Eine Metallacyclopenten-Metallavinylycyclopropan-Umlagerung und eine [4 + 2]-Cycloaddition von Metalladienen sind die neuartigen Reaktionen, die bei der Umsetzung von vinylsubstituierten Eninen wie **1** (R = H, CH<sub>3</sub>, E' = CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) mit Pd-Katalysatoren wie **2** (R = CH<sub>2</sub>C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>) durchlaufen werden. Auf dem Weg zu den Produkten **4** werden Pd<sup>IV</sup>-Zwischenstufen wie **3** angenommen.



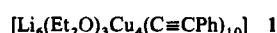
Ein Speicher für 9 Elektronen und 27 Protonen ist Komplex **1** mit 8 ± 1 quasi-äquivalenten Redoxzentren. Er wird aus [CpFe(η<sup>6</sup>-mesitylen)]<sup>+</sup> durch Nonaallylierung der drei Methylysubstituenten, Entmetallierung, Überführung in das entsprechende Nonaol und phasentransferkatalysierte Umsetzung mit [CpFe(FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Me)] hergestellt.



1, FE = (CpFe<sup>II</sup>)<sup>+</sup> PF<sub>6</sub><sup>-</sup>

Das vor 30 Jahren postulierte, hochreaktive Intermediat **1** der Fe(CO)<sub>5</sub>-katalysierten Alkenisomerisierung konnte erstmals NMR-spektroskopisch in Lösung beobachtet werden. Damit sollte der Weg für detaillierte Untersuchungen dieser wichtigen Reaktion nun offen sein.

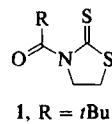
Ein tetraedrisches Tetraalkynylcuprat, eine neue Struktureinheit bei Organokupferverbindungen, und eine aus drei Li[PhC≡CCuC≡CPh]-Einheiten gebildete „Krone“ **A** enthält das erste Lithiumalkynylcuprat **1**, das aus Kupfer(I)-bromiddimethylsulfid und LiC≡CPh hergestellt wurde.



H. Deng, R. Hoffmann\*

Angew. Chem. 1993, 105, 1125...1128

Wie die N<sub>2</sub>-Aktivierung durch den FeMo-Cofaktor der Nitrogenase vonstatten gehen könnte



S. Yamada\*

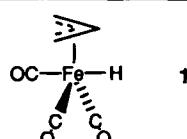
Angew. Chem. 1993, 105, 1128...1130

Struktur und Reaktivität eines stark verdrillten Amids

B. M. Trost\*, A. S. K. Hashmi

Angew. Chem. 1993, 105, 1130...1132

Zum Mechanismus der TCPC<sup>HFB</sup>-katalysierten Metathese von 1,6-Eninen – Nachweis von Alkylidenpalladium-Zwischenstufen



F. Moulines, L. Djakovitch, R. Boese, B. Gloaguen, W. Thiel, J.-L. Fillaut, M.-H. Delville, D. Astruc\*

Angew. Chem. 1993, 105, 1132...1134

Metallorganische molekulare Bäume als Mehrelektronen- und Mehrprotonenspeicher: CpFe<sup>+</sup>-induzierte Nonaallylierung von Mesitylen und phasentransferkatalysierte Synthese eines redoxaktiven Nona-eisenkomplexes

T. M. Barnhart, J. De Felippis, R. J. McMahon\*

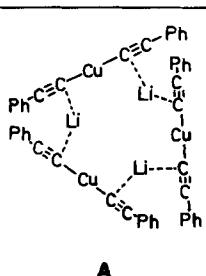
Angew. Chem. 1993, 105, 1134...1136

Struktur und Reaktivität von [HFe(CO)<sub>3</sub>(η<sup>3</sup>-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)]

F. Olbrich, J. Kopf, E. Weiss\*

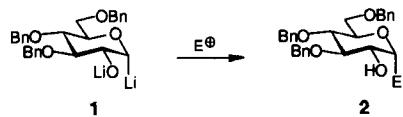
Angew. Chem. 1993, 105, 1136...1138

Neuartige Alkynylkupfer(I)-Komplexe und Lithiumalkynylcuprate

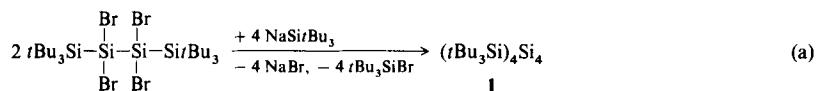


A

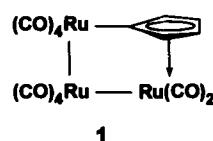
**Ohne Eliminierung der funktionellen Gruppe in Position 2** lässt sich die Diliithiumverbindung **1** mit einer Reihe von Elektrophilen „ $E^{\oplus}$ “, z.B. Aldehyden und Methyliodid, zu den  $\alpha$ -C-Glucosiden **2** umsetzen. Damit ist das flexible Konzept der C-Verlängerung von Pyranosen durch Umpolung der Reaktivität am anomeren Zentrum jetzt auch zur *direkten* Synthese der 2-Hydroxyverbindungen nutzbar.



**Das orangegelbe Tetrakis(supersilyl)-tetrahedro-tetrasilan **1****, das erste Derivat des **tetrahedro-Tetrasilans  $Si_4H_4$** , ist gegen Wärme, Licht, Wasser und Luft stabil, wird von Natrium bis  $70^{\circ}C$  nicht reduziert, lässt sich aber von Tetracyanethylen oder Brom oxidativ angreifen. **1** lässt sich nach Reaktion (a) in 57% Ausbeute herstellen.



**Unter Spaltung des Phosphor-Ylids** reagiert  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$  mit  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}_5\text{H}_4$  in siedendem Cyclohexan unter anderem zu der neuartigen Verbindung **1**. Diese ist nicht als Cyclopentadienyliden-Komplex, sondern als Ruthenio-cyclopentadienylruthenium-Komplex zu beschreiben.



V. Wittmann, H. Kessler\*

*Angew. Chem.* **1993, 105,** 1138...1140

Stereoselektive Synthese von C-Glycosiden mit einem Glycosyl-Dianion

N. Wiberg\*, C. M. M. Finger,  
K. Polborn

*Angew. Chem.* **1993, 105,** 1140...1142

Tetrakis(*tri-tert-butylsilyl*)-*tetrahedro-tetrasilan* ( $t\text{Bu}_3\text{Si})_4\text{Si}_4$  – die erste molekulare Siliciumverbindung mit einem  $Si_4$ -Tetraeder

D. Heineke, H. Vahrenkamp\*

*Angew. Chem.* **1993, 105,** 1142...1143

Insertion einer Cp-Einheit in eine Metall-Metall-Bindung:  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{C}_5\text{H}_4)]$  und sein  $\text{PPh}_3$ -Derivat

\* Korrespondenzautor

## Bücher

**Comprehensive Organic Synthesis. Selectivity, Strategy and Efficiency in Modern Organic Chemistry. Vol. 1–9**  
B. M. Trost et al.

U. Groth, A. de Meijere, U. Beifuss,  
J. Belzner, L.-F. Tietze,  
G. von Kiedrowski, O. Reiser,  
R. Brückner  
*Angew. Chem.* **1993, 105,** 1144

**Die Allianz von Wissenschaft und Industrie.  
August Wilhelm Hofmann (1818–1892)**  
C. Meinel, H. Scholz

D. Hellwinkel  
*Angew. Chem.* **1993, 105,** 1151

**Homogeneous Catalysis. The Applications and Chemistry of Catalysis by Soluble Transition Metal Complexes**  
G. W. Parshall, S. D. Ittel

M. Röper  
*Angew. Chem.* **1993, 105,** 1153

**McGraw-Hill Encyclopedia of Science and Technology. Vol. 1–20**  
S. P. Parker

G. B. Kauffman  
*Angew. Chem.* **1993, 105,** 1154

**Fundamentals of Crystallography**  
C. Giacovazzo

G. Müller  
*Angew. Chem.* **1993, 105,** 1154

**Molecular Dynamics Simulation. Elementary Methods**  
J. M. Haile

W. F. van Gunsteren  
*Angew. Chem.* **1993, 105,** 1155

**Synthetic Fluorine Chemistry**  
G. A. Olah, D. R. Chambers, G. K. Surya Prakash

S. Rüdiger  
*Angew. Chem.* **1993, 105,** 1155

**Chemistry. The Central Science**  
T. L. Brown, H. E. LeMay, Jr., B. E. Bursten

J. Green  
*Angew. Chem.* **1993, 105,** 1156

**Selective Biocatalysis. A Synthetic Approach**

L. Poppe, L. Novák

**Biotransformations in Organic Chemistry**

K. Faber

W.-D. Fessner

*Angew. Chem.* 1993, 105, 1156**Electrochemistry in Colloids and Dispersions**

R. A. Mackay, J. Texter

D. Woermann

*Angew. Chem.* 1993, 105, 1157**Lexikon der Biochemie und Molekularbiologie. Band 2 und 3**

G. Fischer

*Angew. Chem.* 1993, 105, 1158**Proton Conductors. Solids, Membranes and Gels – Materials and Devices**

A. R. West, H. Baxter

J. Felsche

*Angew. Chem.* 1993, 105, 1158**Autorenregister und Konkordanz A-216****Neue Geräte und Chemikalien A-217****Bezugsquellen A-229**

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

**Die neue Postleitzahl**

Seit 1. Juli 1993 gelten in der Bundesrepublik Deutschland neue Postleitzahlen.

**Unsere Postanschrift:**

VCH/Redaktion Angewandte Chemie  
Postfach 101161  
D-69451 Weinheim

**Unsere Lieferanschrift:**

VCH/Redaktion Angewandte Chemie  
Pappelallee 3  
D-69469 Weinheim

# 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 Göltz

**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, D-69451 Weinheim  
Tel. (06201) 60 63 15 · Telefax (06201) 60 63 28  
E-Mail Z16@DHDURZ2 in Earn Bitnet

**Anzeigenabteilung:**

Postfach 101161, D-69451 Weinheim  
Tel. (06201) 60 63 12 · Telefax (06201) 60 63 28

**Verlag:**

VCH, Postfach 101161, D-69451 Weinheim  
Tel. (06201) 60 6-0 · Telefax (06201) 60 63 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.