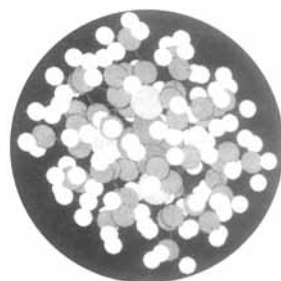


ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

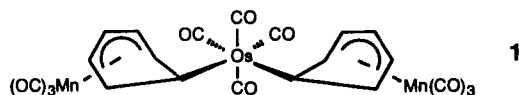
105 (1993) 7

Das Titelbild zeigt ein computererzeugtes Kugel-Stab-Modell von Tetrakis(*tert*-butylsilyl)-*tetrahedro*-tetrasilan, der ersten molekularen Siliciumverbindung mit Si_4 -Tetraeder (violett). Dieses Tetrasilatetrahedran ist nach Ge_6 -Prismanen und Si_8 - und Sn_8 -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. μ -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 (μ -Kohlenwasserstoff)-Übergangsmetallkomplexen ohne Metall-Metall-Bindung

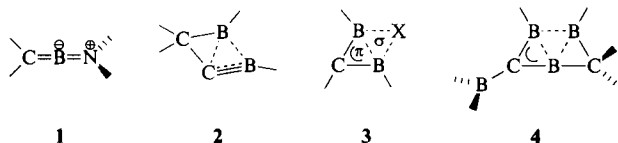
Gezielt in Tumoren eingebrachtes ^{10}B sollte eine neue Möglichkeit der Krebstherapie eröffnen, denn die bei dessen Reaktion mit harmlosen thermischen Neutronen gebildeten energiereichen Produkt-Ionen $^4\text{He}^{2+}$ und $^7\text{Li}^+$ wirken nur in unmittelbarer Nähe ihres Entstehungsortes zellabtötend. 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*

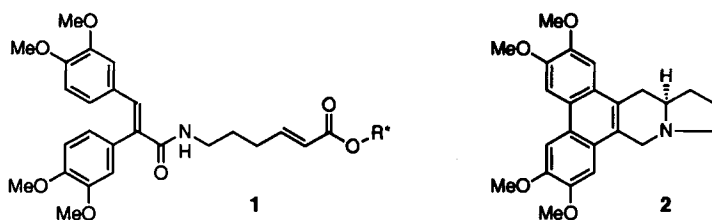
Angew. Chem. **1993**, *105*, **997**...1033

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 π - π -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 σ - π -Delokalisierung (Hyperkonjugation, Verbrückung) und Übergangsmetallkomplexen mit starken agostischen Wechselwirkungen.

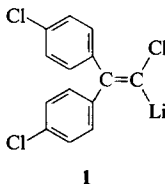


Verbindungen mit zwei unterschiedlichen α,β -ungesättigten Carbonylgruppen können mit der Titelreaktion, für die es drei experimentelle Versionen gibt, in einem Schritt regio- und stereoselektiv zu polycyclischen Produkten umgesetzt werden. Bei der Synthese von Alkaloiden, Steroiden, Terpenoiden und 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** ($R^* = \text{Phenylmenthyl}$).

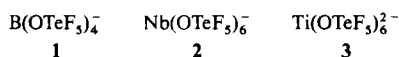


Highlights

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 Alkyliden-carbenoids geglückt – ein Meilenstein in der Carbenoidforschung

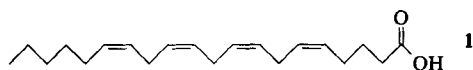
K. Seppelt *

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.



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 Gutachtersystems der *Angewandten Chemie* nach, die wichtige Aspekte dieses Verfahrens beleuchtete. Die Diskussion zwischen Ross und Daniel sollte daher jeden Leser interessieren.

W. D. Lehmann*, G. Fürstenberger

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

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

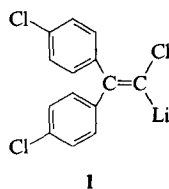
P. F. Ross*/H. D. Daniel*

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}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.

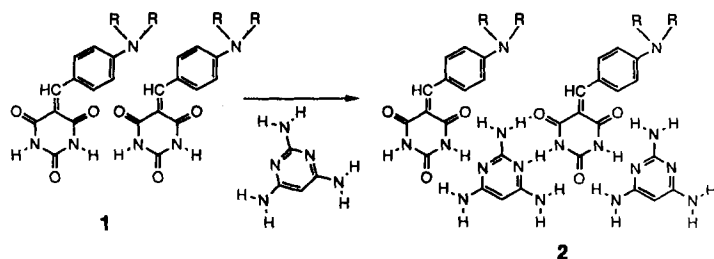


G. Boche*, M. Marsch, A. Müller, K. Harms

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

1-Chlor-2,2-bis(4-chlorphenyl)-1-lithioethen · TMEDA · 2THF: 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 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

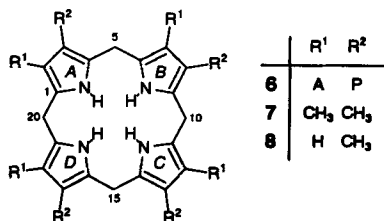
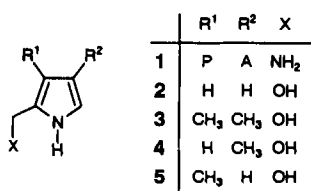
An jeweils drei Kupfer(II)-Ionen ist jeder der Benzotriazolato(bta)-Liganden im Titelkomplex mit zentraler tetraedrischer Cu_5 -Einheit gebunden. Entsprechend könnte Hbta, ein bekannter Korrosionshemmer für Kupfer, auch an zwei Metallatome der zu schützenden Oberfläche und eines der darunterliegenden Schicht koordiniert sein. Ergebnisse von Molecular-Modeling-Studien legen nahe, daß die Wechselwirkung von bta $^-$ mit den Oberflächen von Cu_2O und CuO dann optimal ist, wenn der Ligand senkrecht zur (110)-Fläche steht.

J. Handley, D. Collison, C. D. Garner*, M. Helliwell, 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 formulierende 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 = (CH₂)₂CO₂H, A = CH₂CO₂H.

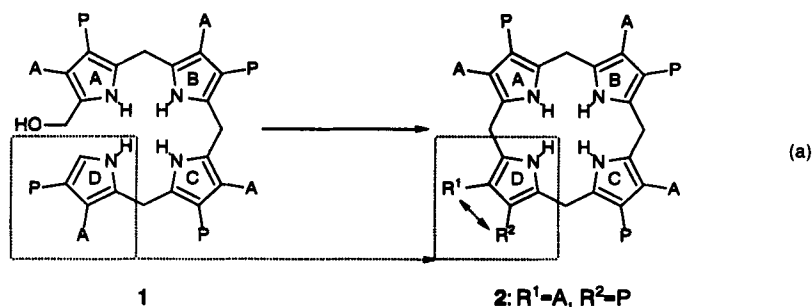


L. F. Tietze*, H. Geissler

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

Die direkte Bildung eines Spirotetrapyrrol-Intermediats aus Hydroxymethylbilan **1** ist energetisch wesentlich ungünstiger als die Bildung eines kationischen σ -Komplexes im ersten Cyclisierungsschritt zu Uroporphyrinogen III **2**, wie Rechnungen an Modellverbindungen (A, P = H oder 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 = (CH₂)₂CO₂H, A = CH₂CO₂H.

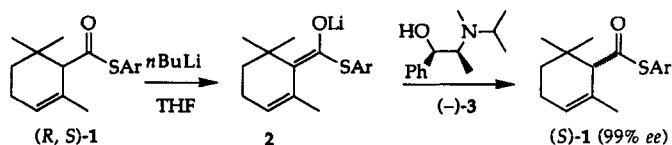


L. F. Tietze*, H. Geissler

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

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 Terpene.

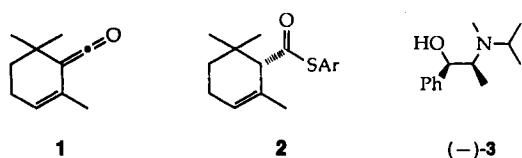


C. Fehr*, I. Stempf, J. Galindo

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

Hochenantioselektive Protonierung von Thioesterenolaten

Hochenantioselektiv, 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*-ClC₆H₄.

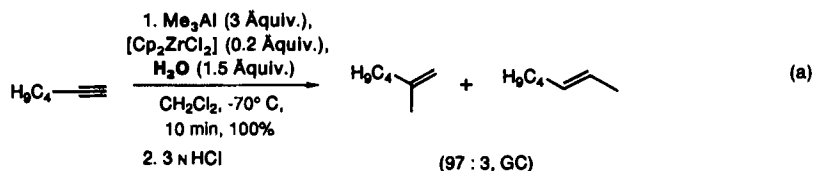


C. Fehr*, I. Stempf, J. Galindo

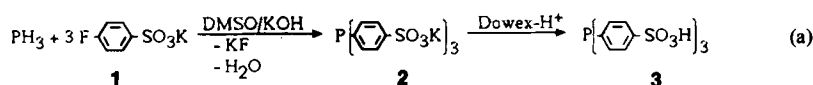
Angew. Chem. **1993**, *105*, **1093**...1095

Enantioselektive Addition von aromatischen Thiolen an ein Keten

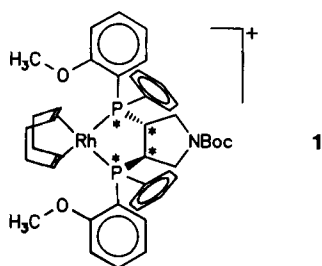
Innerhalb von Minuten bei -23°C lassen sich durch Zr-katalysierte Methyl- oder Ethylaluminierung von terminalen Alkinen Alkenylalane erzeugen, wenn stöchiometrische Mengen Wasser zugesetzt werden. Aus den Alkenylalanen sind stereoselektiv Alkene synthetisierbar. Reaktion (a) verläuft sogar bei -70°C 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 PH_3 [Gl. (a)], primären oder sekundären Phosphanen wasserlösliche Phosphane **3** mit sulfonierten 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 röntgenstruktur-analytisch 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*)- α -Acetamidozimtsäure werden mit dem C_2 -symmetrischen und dem asymmetrischen Liganden ähnliche Ergebnisse erzielt. Boc = *tert*-Butoxycarbonyl; Gegenion BF_4^- .



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*-sulfonierten 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

Ga_4N_4 - und In_4N_4 -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.

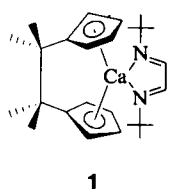


T. Belgardt, H. W. Roesky*, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt

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

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.

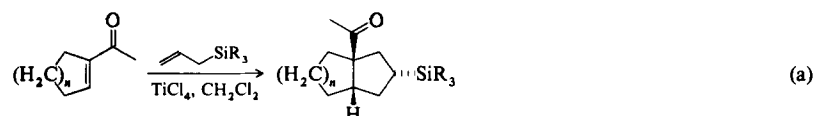


M. Rieckhoff, U. Pieper, D. Stalke, F. T. Edelman*

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

ansa-Metalloceane von Calcium und Strontium: Eintopfsynthese von Organometallkomplexen der schwereren Erdalkalimetalle

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.

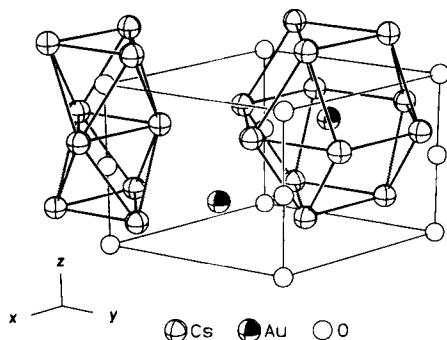


H.-J. Knölker*, N. Foitzik, H. Goesmann, R. Graf

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

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

Durch Interdiffusion von Cs₂O und CsAu entsteht ein ternäres Oxid mit anionischem Gold. Nach Au-L₃-XANES-spektroskopischen Befunden ist der anionische Charakter von Gold in Cs₃AuO noch ausgeprägter als in CsAu. Das Bild rechts gibt die Struktur des Oxids wieder.

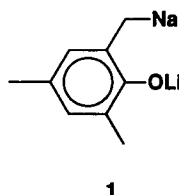


C. Feldmann, M. Jansen*

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

Cs₃AuO, das erste ternäre Oxid mit anionischem Gold

Li-O-Wechselwirkungen bestimmen die Struktur von 1, das die für Superbasen aus RLi und R'OM (M = Na, K, Rb, Cs) vermuteten Strukturelemente, M-C- und Li-O-Bindung, im selben Molekül enthält. 1 bildet ein tmda-kordiniertes Tetramer mit zentralem Li₄O₄-Würfel und tetragonal-pyramidal koordinierten O-Atomen. Seine Struktur bietet eine mögliche Erklärung für die Aktivierung von Organolithiumverbindungen durch Alkalimetallalkoxide.

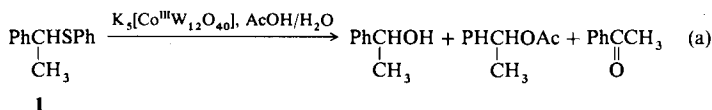


S. Harder, A. Streitwieser*

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

Die erste Kristallstruktur einer Organonatrium-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.

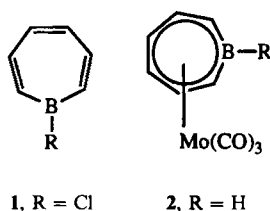


E. Baciocchi*, E. Fasella, O. Lanzalunga, M. Mattioli

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)₃-Komplex herstellen, von dem gleichfalls die Struktur bestimmt wurde und der zum stabilen 2 reduziert werden konnte.

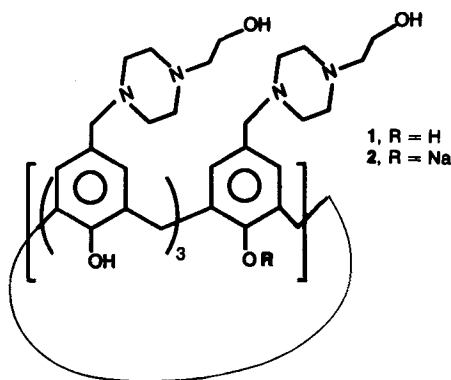


A. J. Ashe III*, J. W. Kampf, W. Klein, R. Rousseau

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 CH₃CO₂Et in einem tiefen Hohlraum.

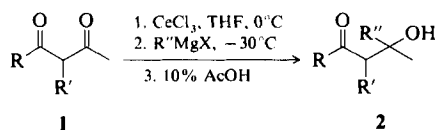


J. L. Atwood*, G. W. Orr, S. G. Bott, K. D. Robinson

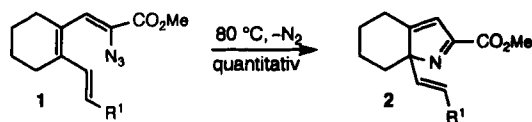
Angew. Chem. **1993**, *105*, **1114**...1115

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

β -Hydroxyketone 2 entstehen in guten Ausbeuten durch CeCl_3 -vermittelte Addition von Grignard-Verbindungen an 1,3-Diketone 1. Bei dieser chemoselektiven Reaktion wird wahrscheinlich erst ein Komplex aus 1 und CeCl_3 gebildet, an dem $\text{R}''\text{MgX}$ an der sterisch weniger gehinderten CO-Gruppe angreift. $\text{R}'' = \text{Me}, \text{Ph}, n\text{Pr}, \text{H}_2\text{C}=\text{CH}, \text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2$.

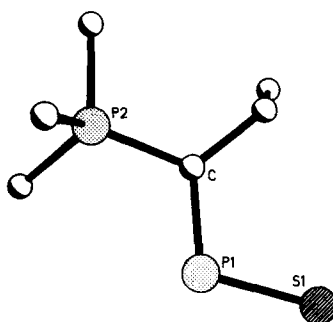


Eine quantitative 1,5-Elektrocyclisierung findet bei der Thermolyse der 2-Vinylcycloalkenyl- α -azidoacrylester 1 zu den substituierten Cycloalkano-2H-pyrrolen 2 statt. Produkte aus der Reaktion des Vinylazids oder -nitrens mit der ungesättigten Seitenkette wurden nicht gefunden.



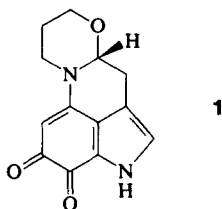
$\text{R}^1 = \text{H}; \text{Ph}; \text{CH}=\text{CH}-\text{Ph}$

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 $\text{R}-\text{P}=\text{S}$ ($\text{R} = \text{Halogen}, \text{Alkyl} \text{ etc.}$) konnten wegen ihrer Reaktivität nur indirekt nachgewiesen werden. Bei der Beschreibung der Bindungsverhältnisse in 1 kommt der polaren Grenzformel große Bedeutung zu.

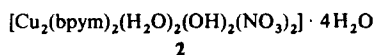
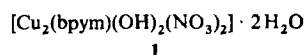


$\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{Et})\text{P}=\text{S}$ 1

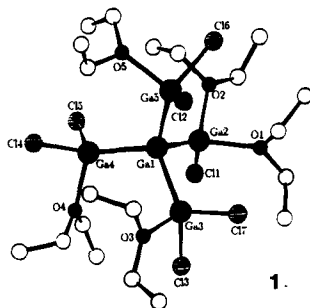
Erstmals in Pilzen gefunden wurde mit Haematopodin 1 ein Pyrrolochinolin-Derivat: 1 entsteht bei der Zersetzung des nativen Farbstoffs des Blut-Helmlings. Verbindungen dieses Typs, die auch in Meeresschwämmen vorkommen, können durch intramolekulare Cyclisierung von 6,7-Dihydroxytryptaminen synthetisiert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



Abwechselnd 2,2'-Bipyrimidin(bpy) 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 Cu^{II} -Zentren auf. In der dimeren Stammverbindung 2 mit zentraler, OH-verbrückter Cu_2 -Einheit und terminalen bpy-Liganden liegt dagegen eine starke ferromagnetische Kopplung zwischen den 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°C aus einer kryochemisch hergestellten Lösung von GaCl in Toluol/Diethylether isoliert werden.



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

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

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-2H-pyrrole als stabile Zwischenstufen bei der Umwandlung von β -Cycloalkenyl- α -azidoacryestern in Cycloalkano-1H-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. Verdager, A. Caneschi

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

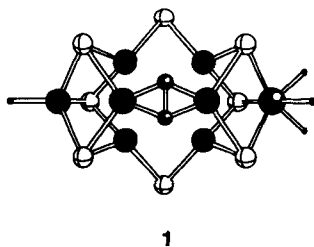
Alternierende ferro- und antiferromagnetische Austauschwechselwirkungen in einem kettenförmigen Cu^{II} -Koordinationspolymer

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 Ga_3 -Einheit

Am wahrscheinlichsten über einen N₂-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 N₂ für die Reduktion wahrscheinlich scheinen lassen: eine Schwächung der N-N-Bindung gegenüber der in freiem N₂ und negative Nettoladungen an den N-Atomen. ● = Fe (ganz rechts Mo), ○ = S; N₂ in der Mitte des Moleküls.

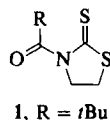


H. Deng, R. Hoffmann*

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

Wie die N₂-Aktivierung durch den FeMo-Cofaktor der Nitrogenase vonstatten gehen könnte

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.

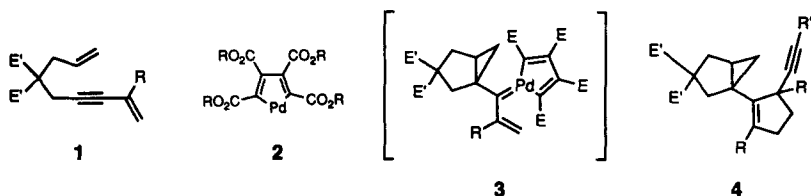


S. Yamada*

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

Struktur und Reaktivität eines stark verdrillten Amids

Eine Metallacyclopenten-Metallvinylcyclopropan-Umlagerung und eine [4 + 2]-Cycloaddition von Metalladienen sind die neuartigen Reaktionen, die bei der Umsetzung von vinylsubstituierten Eninen wie 1 (R = H, CH₃, E' = CO₂CH₃) mit Pd-Katalysatoren wie 2 (R = CH₂C₃F₇) durchlaufen werden. Auf dem Weg zu den Produkten 4 werden Pd^{IV}-Zwischenstufen wie 3 angenommen.

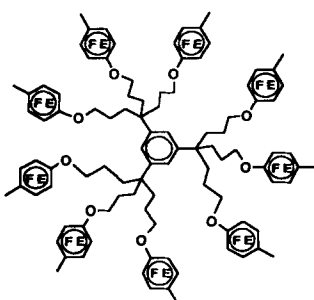


B. M. Trost*, A. S. K. Hashmi

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

Zum Mechanismus der TCPC^{HFB}-katalysierten Metathese von 1,6-Eninen – Nachweis von Alkylidenpalladium-Zwischenstufen

Ein Speicher für 9 Elektronen und 27 Protonen ist Komplex 1 mit 8 ± 1 quasi-äquivalenten Redoxzentren. Er wird aus [CpFe(η⁶-mesitylen)]⁺ durch Nonaallylierung der drei Methylsubstituenten, Entmetallierung, Überführung in das entsprechende Nonaol und phasentransferkatalysierte Umsetzung mit [CpFe(FC₆H₄Me)] hergestellt.



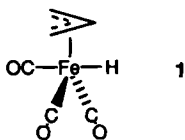
1, FE = (CpFe^{II})⁺ PF₆⁻

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⁺-induzierte Nonaallylierung von Mesitylen und phasentransferkatalysierte Synthese eines redoxaktiven Nona-eisenkomplexes

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

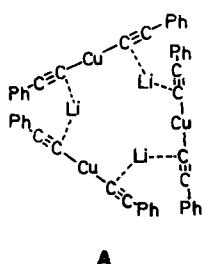


T. M. Barnhart, J. De Felippis, R. J. McMahon*

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

Struktur und Reaktivität von [HFe(CO)₃(η³-C₃H₅)]

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



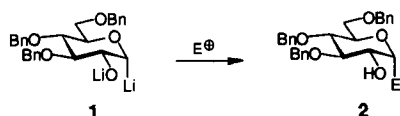
F. Olbrich, J. Kopf, E. Weiss*

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

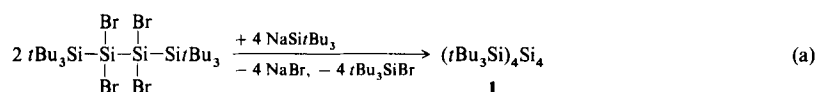
Neuartige Alkynylkupfer(I)-Komplexe und Lithiumalkynylcuprate

[Li₆(Et₂O)₃Cu₄(C≡CPh)₁₀] 1

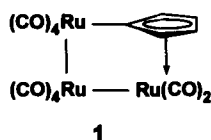
Ohne Eliminierung der funktionellen Gruppe in Position 2 läßt sich die Dilitiumverbindung **1** mit einer Reihe von Elektrophilen „E⁺“, z.B. Aldehyden und Methylidid, zu den α -C-Glucosiden **2** umsetzen. Damit ist das flexible Konzept der C-Verlängerung von Pyranosen durch Umpolung der Reaktivität 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 Si₄H₄, ist gegen Wärme, Licht, Wasser und Luft stabil, wird von Natrium bis 70 °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 [Ru₃(CO)₁₂] mit Ph₃P=C₅H₄ 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 (tBu₃Si)₄Si₄ – die erste molekulare Siliciumverbindung mit einem Si₄-Tetraeder

D. Heineke, H. Vahrenkamp*

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

Insertion einer Cp-Einheit in eine Metall-Metall-Bindung: [Ru₃(CO)₁₀(C₅H₄)] und sein PPh₃-Derivat

* Korrespondenzautor

Bücher

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

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

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

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

Fundamentals of Crystallography
C. Giacovazzo

Molecular Dynamics Simulation. Elementary Methods
J. M. Haile

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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 10 11 61
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. 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 10 11 61, D-69451 Weinheim
Tel. (0 62 01) 60 63 15 · Telefax (0 62 01) 60 63 28
E-Mail Z16@DHDUR22 in Earn Bitnet

Anzeigenabteilung:

Postfach 10 11 61, D-69451 Weinheim
Tel. (0 62 01) 60 63 12 · Telefax (0 62 01) 60 63 28

Verlag:

VCH, Postfach 10 11 61, D-69451 Weinheim
Tel. (0 62 01) 60 63 0 · Telefax (0 62 01) 60 63 28
Telex 4 65 516 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.