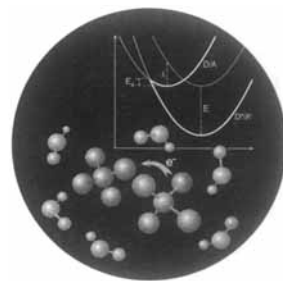


**Das Titelbild weist** auf den Nobel-Aufsatz von R. A. Marcus auf den Seiten 1161 ff. hin. Die einfachste chemische Reaktion – der Elektronenselbstaustausch – ist im unteren Bereich am Beispiel der Reaktion zwischen grünem  $\text{MnO}_4^{2-}$  und violetter  $\text{MnO}_4^-$  veranschaulicht, die in Wasser etwa 100 000mal pro Sekunde abläuft. Die Potentialfunktion im oberen Bereich illustriert eine zentrale Aussage der Marcus-Theorie über den Zusammenhang zwischen der Geschwindigkeit einer Elektronentransferreaktion und ihrer Exothermie: Bei sehr exothermen Reaktionen kann ein inverser Bereich auftreten, in dem eine Zunahme der freiwerdenden Energie  $E$  mit einer Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit, d.h. einer Zunahme von  $E_a$ , korreliert. Die Bilder sind einem Poster entnommen, das von der Königlich-Schwedischen Akademie der Wissenschaften aus Anlaß der Nobel-Preis-Verleihung herausgegeben wurde.



## Aufsätze

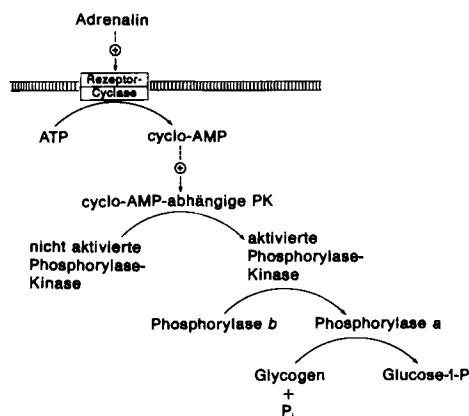
**Enorm befruchtend auf viele Gebiete der Chemie** wirkte die Theorie, die Marcus in den fünfziger und sechziger Jahren zur Erklärung von thermischen Elektronentransferreaktionen entwickelte. In seinem Nobel-Vortrag gibt er einen kurzen Rückblick auf die Entwicklung der Theorie, nennt einige der mit ihr gemachten Vorhersagen, z.B. das Auftreten eines inversen Bereiches bei stark exothermen Reaktionen, und schildert, wie einige dieser Vorhersagen experimentell bestätigt werden konnten.

R. A. Marcus\*

*Angew. Chem.* **1993**, 105, **1161**...1172

Elektronentransferreaktionen in der Chemie – Theorie und Experiment (Nobel-Vortrag)

**Es begann Anfang der vierziger Jahre im Laboratorium der Coris** an der Washington University in St. Louis: Als Medizinstudent beteiligte sich Edwin Krebs an Untersuchungen der Phosphorylase, die im Skelettmuskel von Kaninchen in zwei Formen gefunden worden war. Ausgehend von der Beschreibung dieses Befunds – aus dem seinerzeit falsche Schlüsse gezogen worden waren – wird in den beiden Nobel-Aufsätzen die verwickelte Geschichte der



Erforschung der Protein-Phosphorylierung fesselnd präsentiert. Heute weiß man, daß durch Protein-Phosphorylierung und -dephosphorylierung sehr viele biochemische Prozesse gesteuert werden. Rechts ist die Signalkaskade gezeigt, die die Regulation der Glycogenolyse durch Adrenalin bewirkt (PK = Protein-Kinase).

E. Krebs\*

*Angew. Chem.* **1993**, 105, **1173**...1180

Protein-Phosphorylierung und Zellregulation I (Nobel-Vortrag)

E. H. Fischer\*

*Angew. Chem.* **1993**, 105, **1181**...1188

Protein-Phosphorylierung und Zellregulation II (Nobel-Vortrag)

## Highlights

**$\text{C}_{60}$  ist eine chemische Verbindung wie viele andere auch** – das ist das Resultat einer Fülle von präparativen Reaktionen, über die in den letzten Monaten berichtet wurde. Die hier präsentierte Auswahl zeigt, daß  $\text{C}_{60}$  unter anderem als Olefin in [4+2]-, [3+2]- und [2+1]-Cycloadditionen reagiert. Die präparativen Schwierigkeiten der Anfangszeit der Fullerenforschung rühren wohl zum Teil von der Hektik her, die auf diesem Gebiet herrschte. Nach der Zeit der Physiker und Physikochemiker scheint bei den Fullerenen jetzt die der präparativ arbeitenden Chemiker gekommen zu sein.

A. Hirsch\*

*Angew. Chem.* **1993**, 105, **1189**...1192

Die Chemie der Fullere: ein Überblick

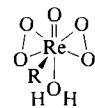
**Über 70 % Vorhersagegenauigkeit für Sekundärstrukturen** aus Aminosäuresequenzen konnten jetzt in Heidelberg mit Hilfe künstlicher neuronaler Netze erzielt werden. Diese Verbesserung gegenüber der Genauigkeit statistischer Methoden ist im Hinblick sowohl auf ein rationales Design von Peptiden und Proteinen als auch auf das Auswerten von Sequenzdatenbanken von großer Bedeutung und demonstriert einmal mehr das Potential neuronaler Netze (siehe auch den Aufsatz „Neuronale Netze in der Chemie“ von J. Gasteiger und J. Zupan im Aprilheft der *Angew. Chem.*).

G. Schneider, P. Wrede\*

*Angew. Chem.* **1993**, 105, **1192**...1194

Vorhersage der Sekundärstruktur von Proteinen aus der Aminosäuresequenz mit künstlichen neuronalen Netzen

**Metallorganische Zwischenstufen bei polaren Sauerstofftransfer-Reaktionen** – eine unrealistische Annahme wird zur Gewißheit. Dies ist ein Ergebnis der Forschung über metallorganische Oxo- und Peroxokomplexe, bei der sich zeigte, daß die M-C-Bindungen von Mo<sup>VI</sup>-, W<sup>VI</sup>- und Re<sup>VII</sup>-Komplexen unter Katalysebedingungen stabil sein können. Die genauen Mechanismen der Sauerstoffübertragungen sind jedoch weiterhin nicht bekannt, so daß die neuesten Arbeiten von Herrmann et al. über Re-Katalysatoren wie **1** und Sharpless et al. über OsO<sub>4</sub>-Komplexe Anstoß zu weiterer Forschung auf diesem Gebiet sein sollten.



**1**, R = CH<sub>3</sub>

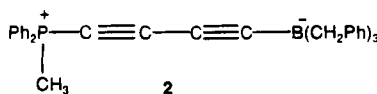
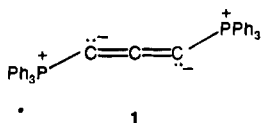
J. Sundermeyer\*

*Angew. Chem.* **1993**, 105, **1195**...1197

Metallvermittelte Oxyfunktionalisierung organischer Substrate über metallorganische Intermediate – neuere Entwicklungen und Perspektiven

## Zuschriften

„Nackte“ C<sub>3</sub>- und C<sub>4</sub>-Einheiten werden, wie vorausgesagt, durch zwei Triphenylphosphanmoleküle als Donoren bzw. einen Methyldiphenylphosphan-Donor und einen Tribenzylboran-Acceptor an den Enden der C<sub>x</sub>-Kette stabilisiert und konnten in Form von **1** bzw. **2** synthetisiert werden.

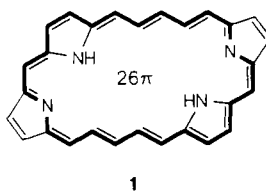


H.-J. Bestmann\*, D. Hadawi, H. Behl, M. Bremer, F. Hampel

*Angew. Chem.* **1993**, 105, **1198**...1200

1,3-Bis(triphenylphosphoranylidene)allen und Tribenzyl(4-methyldiphenylphosphoniobutadiinyl)borat, stabilisiertes C<sub>3</sub> und C<sub>4</sub> – die Bestätigung einer Hypothese

Als **ausgeprägt aromatisch** erwiesen sich die durch eckständige Pyrrolringe stabilisierten Diaza[26]annulene vom Typ **1**, was durch <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie, Kristallstrukturanalyse sowie durch elektrophile Substitutionsreaktionen nachgewiesen wurde. Bei den einfachen (CH)<sub>n</sub>-Annulenen „endet“ die Aromatizität dagegen beim 22π-Elektronensystem.

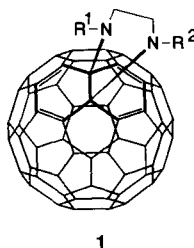


T. Wessel, B. Franck\*, M. Möller\*, U. Rodewald, M. Läge

*Angew. Chem.* **1993**, 105, **1201**...1203

Porphyrine mit aromatischem 26π-Elektronensystem

**Überwiegend zu Mono- und Diaddukten reagiert C<sub>60</sub>** in Toluol mit sekundären Diaminen. Die basischen C<sub>60</sub>-Derivate können dabei rein erhalten werden; aus Elementaranalysen, NMR- und Massenspektren ergibt sich für die Monoaddukte die Struktur **1**, d. h. an die Addition des Diamins schließt sich eine Dehydrierung an. R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> beispielsweise CH<sub>3</sub>.



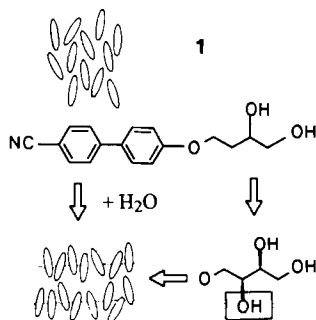
K.-D. Kampe\*, N. Egger, M. Vogel

*Angew. Chem.* **1993**, 105, **1203**...1205

Diamino- und Tetraaminoderivate von Buckminsterfulleren C<sub>60</sub>

**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.

**Beeinflussen Wasserstoffbrückenbindungen das Phasenverhalten amphiphiler „Cyanbiphenyle“?** Das Diol **1** bildet beispielsweise eine nematische Mesophase. Durch Zusatz von H<sub>2</sub>O oder den Einbau weiterer OH-Gruppen wird die Parallelverschiebung der Moleküle behindert und eine smektische Schichtstruktur induziert.

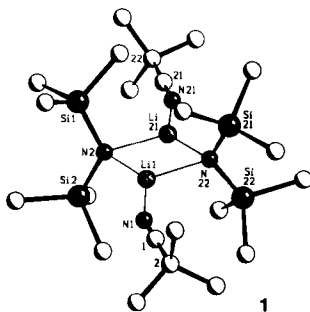


D. Joachimi, C. Tschierske\*, H. Müller, J. H. Wendorff, L. Schneider, R. Kleppinger

*Angew. Chem.* **1993**, *105*, **1205**...1207

Molekulare Selbstorganisation amphotroper Cyanbiphenyl-Mesogene

**Als Zwischenstufen bei der Dialkylierung oder Dideuterierung von Cyaniden** werden Komplexe des „Typs RR'CHCN · LiR“ diskutiert. Mit der Titelverbindung **1** (zentrales Gerüst rechts) konnte nun erstmals eine derartige Verbindung strukturell charakterisiert werden; die Ergebnisse von ab-initio-Rechnungen am Modellkomplex H<sub>3</sub>CCN · LiNH<sub>2</sub> sind mit den experimentellen Befunden – hohe Stabilität und leichte intramolekulare Umprotonierung – in Einklang.

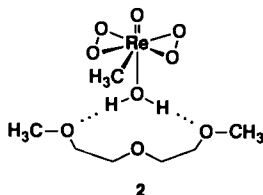
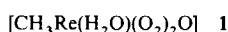


G. Boche\*, I. Langlotz, M. Marsch, K. Harms, G. Frenking

*Angew. Chem.* **1993**, *105*, **1207**...1209

[*tert*-Butylcyanid-Lithiumbis(trimethylsilyl)amid]<sub>2</sub>, ein Modell des intermediären RCN · MR'-Komplexes bei Reaktionen von Cyaniden RCN mit metallorganischen Verbindungen R'M

**In Substanz explosiv** ist der Bis(η<sup>2</sup>-peroxo)-Komplex **1**, der in Lösung die aktive Spezies bei der Epoxidation von Olefinen mit [CH<sub>3</sub>ReO<sub>3</sub>] ist und als Diglyme-Addukt **2** auch röntgenstrukturanalytisch charakterisiert werden konnte. Unter Katalysebedingungen (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Überschuß) ist **1** ungleich beständiger als im freien Zustand.

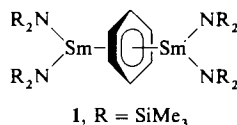


W. A. Herrmann\*, R. W. Fischer, W. Scherer, M. U. Rauch

*Angew. Chem.* **1993**, *105*, **1209**...1212

Methyltrioxorhenium(vii) als Epoxidationskatalysator: Struktur der aktiven Spezies und Katalysemechanismus

**Von zwei Amidosamarium-Einheiten** wird der planare Cyclooctatetraen(cot)-Ligand in der Titelverbindung **1** „in die Zange genommen“. **1**, das erste Beispiel eines inversen Sandwichkomplexes mit einem 4f-Metall, ist aus [(cot)Sm(μ-Cl)(thf)<sub>2</sub>] und dem entsprechenden Natriumamid zugänglich; analoge Reaktionen mit Y-, Gd-, Er- und Lu-Verbindungen führen lediglich zu Halbsandwichkomplexen.

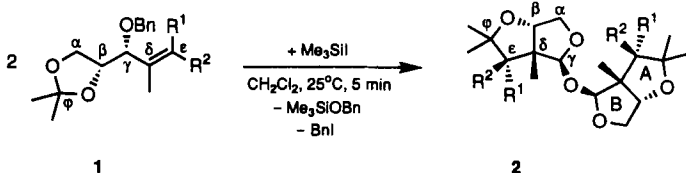


H. Schumann\*, J. Winterfeld, L. Esser, G. Kociok-Köhn

*Angew. Chem.* **1993**, *105*, **1212**...1214

[{Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>N}<sub>2</sub>Sm{μ-(η<sup>8</sup>:η<sup>8</sup>-C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>)}Sm{N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}]<sub>2</sub>: ein „inverser“ Organolanthanoid-Sandwichkomplex

**Die über mindestens acht Einzelschritte verlaufende** und mit einer Dimerisierung abschließende Domino-Carbokation-Transformation von **1** nach **2** eröffnet einen neuen Weg zur Darstellung von Bis(furanosiden); Dominoprozesse sind in der organischen Synthese hochaktuell, besonders wenn sie eine Vielzahl von Einzelschritten umfassen und mit hoher Regio- und Stereokontrolle zu interessanten Produkten verlaufen. **a**, R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = Me; **b**, R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = H; **c**, R<sup>1</sup> = Et, R<sup>2</sup> = H.

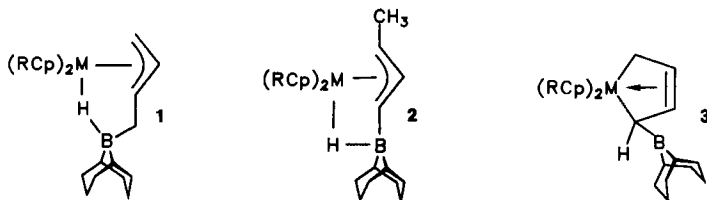


J. Mulzer\*, S. Greifenberg, J. Buschmann, P. Luger

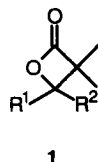
*Angew. Chem.* **1993**, *105*, **1214**...1216

Kationische Domino-Transformationen von 4-En-1,2,3-triol-Derivaten

**Die gemeinsame Einwirkung eines Borylsubstituenten und einer Metalloceneinheit** auf einen Butadienliganden kann zur C-H-Aktivierung dieser einfachen organischen Verbindung führen: Die Thermolyse der aus dem entsprechenden (Butadien)metallocen und 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan (9-BBN) erhältlichen Komplexe **1** ergibt die Komplexe **2** (M = Zr) oder – unter H<sub>2</sub>-Abspaltung – **3** (M = Zr, Hf). R = H, Me.



**Nicht die erwarteten  $\beta$ -Hydroxycarbonsäureester, sondern die  $\beta$ -Lactone **1**** werden erhalten, wenn 2-Brom-2-methylpropansäureethylester und Ketone unter Verwendung einer Indium-Operanode elektrolysiert werden. Dies ist die erste Beobachtung einer  $\beta$ -Lacton-Bildung bei einer Reformatsky-Reaktion. R<sup>1</sup>-R<sup>2</sup> beispielsweise (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 2 Et, 2 nBu, 2 Ph.



G. Erker\*, R. Noe, D. Wingbermühle, J. L. Petersen

*Angew. Chem.* **1993**, *105*, **1216**...1218

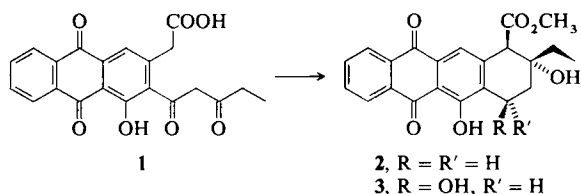
C-H-Aktivierung bei der Reaktion von (Butadien)zirconocenen und -hafnocenen mit 9-BBN

H. Schick\*, R. Ludwig, K.-H. Schwarz, K. Kleiner, A. Kunath

*Angew. Chem.* **1993**, *105*, **1218**...1220

Neuartige Synthese tetrasubstituierter  $\beta$ -Lactone: die Verwendung von Indium in der elektrochemisch unterstützten Reformatsky-Reaktion

**Mit einer Mutante von *Streptomyces galilaeus***, einem Cinerubin-Produzenten, läßt sich die nichtnatürliche 4-Desoxyaklanonsäure **1** in die enantiomerenreinen 4-Desoxyaklavinone **2** und **3** überführen. Durch diese Kombination von chemischer Synthese und mehrstufiger Biotransformation wird die Herstellung glycosidischer Anthracycline möglich, von denen man verbesserte Antitumoreigenschaften erwartet.

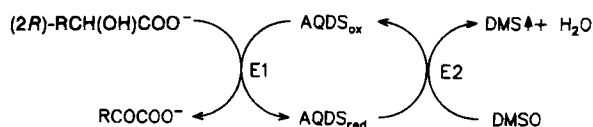


K. Krohn\*, E. Roemer, M. Top, C. Wagner\*

*Angew. Chem.* **1993**, *105*, **1220**...1221

Synthese von 4-Desoxyaklanonsäure und deren mikrobielle Umwandlung in Anthracyclinone

**Enorm breit ist das Spektrum an Substraten** und Elektronenmediatoren, die von dem Enzym (2R)-Hydroxycarboxylat-Viologen-Oxidoreduktase (E1) akzeptiert werden. So gelingt mit Anthrachinon-2,6-disulfonat (AQDS) als Elektronenmediator und Dimethylsulfoxid-Reduktase (E2) die vollständig selektive Dehydrierung von (2R)-konfigurierten Aldon/Aldarsäuren. Auch die Umkehrreaktion, die Reduktion einer 2-Oxosäure, z.B. N-Acetylneuraminsäure ist möglich.

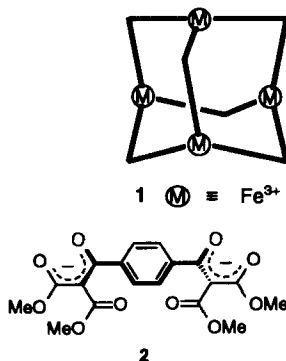


C. Schinschel, H. Simon\*

*Angew. Chem.* **1993**, *105*, **1221**...1223

Selektive Dehydrierung von Aldon- und Aldarsäuren mit R-konfigurierter  $\alpha$ -Position zu 2-Oxocarbonsäuren und Reduktion der Oxogruppe der N-Acetylneuraminsäure mit *Proteus mirabilis*

**„Metallautismus“** – dieser Begriff charakterisiert treffend den Befund, daß im adamantanoiden Eisen(III)-Chelatkomplex **1** die vier Eisenzentren weder elektronisch noch magnetisch miteinander wechselwirken. Verbunden sind die vier Metallatome über sechs Chelatliganden **2**, die durch Deprotonierung des Kondensationsprodukts aus Terephthaloylchlorid und Malonester erhältlich sind.



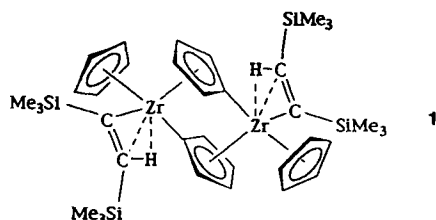
R. W. Saalfrank\*, B. Hörner, D. Stalke, J. Salbeck

*Angew. Chem.* **1993**, *105*, **1223**...1225

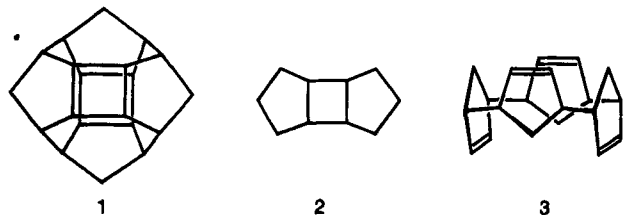
Der erste neutrale adamantanoide Eisen(III)-Chelatkomplex: spontane Bildung, Struktur und Elektrochemie

**Einem elektronischen Schaltplan ähnelt das Reaktionsnetzwerk**, das ein selbstreplizierendes System mit einem trimeren, einem dimeren und einem monomeren Eduktbaustein beschreibt. In Gegenwart eines Carbodiimids entstehen trimere bis hexamere Desoxynucleotidderivate, die über katalytische, kreuzkatalytische und autokatalytische Matrizenwirkungen in die jeweiligen Synthesewege einkoppeln. Hauptprodukt ist ein Tetramer, das bevorzugt über einen nicht autokatalytischen Synthesekanal gebildet wird. Im autokatalytischen Reaktionskanal verhält sich dieses Produkt ausschließlich „egoistisch“, während das Pentamer und das Hexamer auch eine „altruistische“ Beziehung eingehen und darüber „vergesellschaftet“ werden.

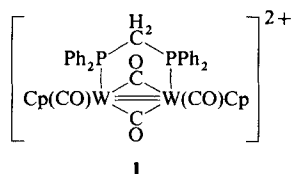
**Eine agostische Wechselwirkung zwischen den Alkenyl-CH-Gruppen und den Zr-Zentren** ist das herausragende Merkmal des Zweikernkomplexes **1**, der aus dem Alkin-Komplex  $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{thf})\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3]$  durch thermische THF-Abspaltung zugänglich ist. Bei dieser Umwandlung wird ein H-Atom eines Cp-Liganden auf den Alkin-Liganden übertragen.



**In nur fünf Stufen** läßt sich die Titelverbindung **1** aus einem Bisnorbornenoben-zochinon synthetisieren. Zwischenstufen auf dem Weg zu **1** bieten möglicherweise auch einen Zugang zu anderen interessanten Polycyclen, z.B. zu cyclischen 1,4-Tetrameren von 1,3-Cyclopentadien wie **3**. Golcondan **1** kann als Dimer von **2** oder als Produkt einer doppelten intramolekularen [2+2]-Cycloaddition von **3** betrachtet werden.



**Unter Hydrid- und Fluoridabstraktion** reagiert das Dikation **1** mit  $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$  bzw.  $\text{PF}_6^-$  zu monokationischen Komplexen, in denen ein Hydrido- bzw. Fluoroligand eine W-W-Dreifach- bzw. W-W-Einfachbindung überbrückt. Die ungewöhnlich hohe Elektrophilie von **1** ist in der Kombination positive Ladung/Metall-Metall-Mehrfachbindung begründet. Gegenion ist in allen Fällen  $\text{PF}_6^-$ .



T. Achilles, G. von Kiedrowski\*

*Angew. Chem.* **1993**, *105*, **1225**... 1228

Ein selbstreplizierendes System aus drei Eduktbausteinen

U. Rosenthal\*, A. Ohff, M. Michalik, H. Görls, V. V. Burlakov, V. B. Shur

*Angew. Chem.* **1993**, *105*, **1228**... 1230

Umwandlung des ersten Zirconocen-Alkin-Komplexes ohne zusätzlichen Phosphan-Liganden in einen zweikernigen  $\sigma$ -Alkenyl-Komplex durch Wasserstoffübertragung von  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{-}$  zum Alkin-Liganden

G. Mehta\*, S. H. K. Reddy

*Angew. Chem.* **1993**, *105*, **1230**... 1232

Golcondan, nonacyclischer  $\text{C}_{20}\text{H}_{24}$ -Käfig-Kohlenwasserstoff mit  $D_{2d}$ -Symmetrie

M. A. Alvarez, M. E. Garcia, V. Riera\*, M. A. Ruiz, C. Bois, Y. Jeannin

*Angew. Chem.* **1993**, *105*, **1232**... 1233

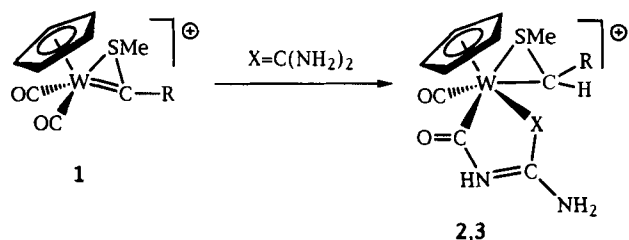
Ein hoch elektrophiler, ungesättigter, kationischer Diwolframkomplex

F. R. Kreißl\*, W. Schütt, J. Ostermeier, E. Herdtweck

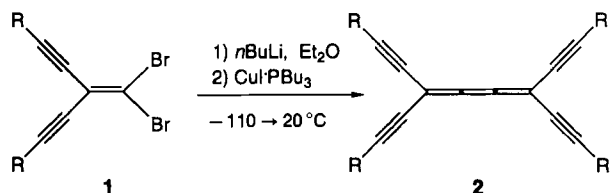
*Angew. Chem.* **1993**, *105*, **1233**... 1235

Konkurrierende  $\text{M}=\text{C}_{\text{Carbonyl}}$ - und  $\text{M}=\text{C}_{\text{Carben}}$ -Bindungen: Cycloaddition an die Metall- $\text{C}_{\text{Carbonyl}}$ -Bindung in  $\eta^2$ -Thiocarbenkomplexen

**Neues Licht auf die konkurrierende Reaktivität von  $\text{M}=\text{C}$ - und  $\text{M}=\text{C}=\text{O}$ -Doppelbindungen** in  $\eta^2$ -Thiocarbenkomplexen wirft die Cycloadditionsreaktion von **1** mit Thio- und Selenoharnstoff. Hierbei wird nicht die  $\text{M}=\text{C}_{\text{Carben}}$ -, sondern erstmals die  $\text{M}=\text{C}_{\text{CO}}$ -Bindung unter Bildung der spirocyclischen Verbindungen **2** ( $\text{X} = \text{S}$ ) bzw. **3** ( $\text{X} = \text{Se}$ ) angegriffen.



**Die ersten Tetraethynyl[3]cumulen-Derivate 2** wurden aus 1 hergestellt und durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert. Die zentrale Butatrien-Doppelbindung ist die reaktivste Stelle in 2 und läßt sich selektiv mit Triphenylphosphan in Gegenwart von Wasser unter Bildung des stark fluoreszierenden 1,1,4,4-Tetraethynyl-1,3-butadiens reduzieren. Die Komplexierung von Rhodium(I) erfolgt ebenfalls selektiv an der zentralen Cumulen-Doppelbindung. R = SiMe<sub>3</sub>, SiPr<sub>3</sub>.

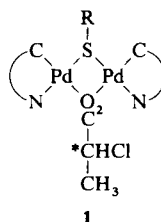


J.-D. van Loon, P. Seiler, F. Diederich\*

*Angew. Chem.* **1993**, *105*, **1235**... 1238

Tetrakis(trialkylsilyl)ethynyl)butatrien und 1,1,4,4-Tetrakis(trialkylsilyl)ethynyl)-1,3-butadien: neue kreuzkonjugierte Chromophore

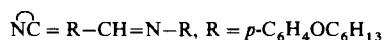
**Die Kombination aus Thiolato- und Carboxylatobrücke** in 1 erzwingt eine für diesen Komplex typ präzedenzlose *cis*-Anordnung der Iminliganden. Die chiralen Zweikernkomplexe 1 sind mesogen und induzieren in nematischen Solventien cholesterische Phasen, deren Helixdrehsinn temperaturabhängig ist. R' beispielsweise C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>.



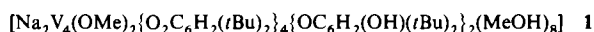
M. J. Baena, J. Buey, P. Espinet\*, H.-S. Kitzerow, G. Heppke

*Angew. Chem.* **1993**, *105*, **1238**... 1240

Metallomesogene mit einer cholesterischen Mesophase



**Oktaedrisch von Sauerstoffatomen umgebene Vanadiumzentren** liegen in Kristallen der Titelverbindung 1 vor. Dieser gemischtvalente Komplex kann aus dem N<sub>2</sub>-reduzierenden System dbcat/VCl<sub>2</sub>/NaOCH<sub>3</sub> in Methanol nach Abklingen der katalytischen Aktivität isoliert werden. Die Struktur von 1 stützt Vermutungen, wonach an N<sub>2</sub>-reduzierenden Systemen in protischen Medien Mehrkernkomplexe beteiligt sind. dbcat = 3,5-Di-*tert*-butylbrenzcatechin.

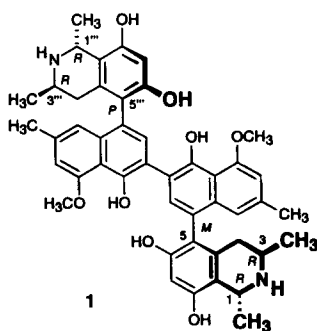


N. P. Luneva\*, S. A. Mironova, A. E. Shilov, M. Y. Antipin, Y. T. Struchkov

*Angew. Chem.* **1993**, *105*, **1240**... 1242

Ein neuer vierkerniger V<sup>II</sup>/V<sup>III</sup>-Komplex aus dem Stickstoff-reduzierenden System 3,5-Di-*tert*-butylbrenzcatechin-Vanadium(II)-Salz-Natriummethanolat

**Durch Ruthenium-vermittelten oxidativen Abbau** gelingt die Aufklärung der absoluten Konfiguration von Michellamin B 1, der aktivsten Verbindung einer neuen Klasse natürlich vorkommender „dimerer“ Naphthylisochinolin-Alkaloide. Aus den Produkten, D-Alanin und (*R*)-3-Aminobuttersäure, und aus den bekannten *relativen* Konfigurationen an den Stereozentren im Vergleich zur Achse innerhalb der beiden „Molekülhälften“ ergibt sich die (1*R*,3*R*,5*M*,1''*R*,3'''*R*,5'''*P*)-Konfiguration.

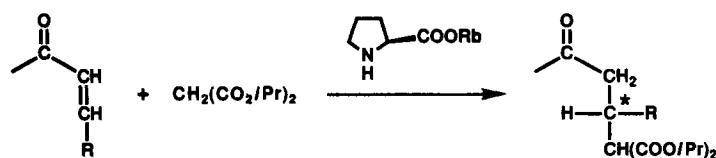


G. Bringmann\*, R. Zagst, M. Schäffer, Y. F. Hallock, J. H. Cardellina II, M. R. Boyd

*Angew. Chem.* **1993**, *105*, **1242**... 1243

Die absolute Konfiguration von Michellamin B, einem „dimeren“, anti-HIV-aktiven Naphthylisochinolin-Alkaloid

**Enantiomerenüberschüsse bis zu 77 % ee** konnten bei der Michael-Addition von Diisopropylmalonat an Enone und Enale in Gegenwart von 5 Mol-% des wasserhaltigen Rb-Salzes von L-Prolin als Katalysator erreicht werden. Die absolute Konfiguration der Produkte deutet an, daß der nucleophile Angriff – unabhängig von der Konfiguration der C=C-Bindung – immer von derselben Seite der C=O-Ebene erfolgt.

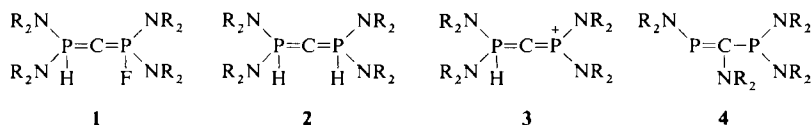


M. Yamaguchi\*, T. Shiraishi, M. Hirama

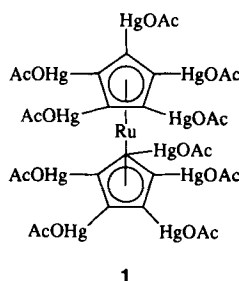
*Angew. Chem.* **1993**, *105*, **1243**... 1245

Eine katalytische enantioselektive Michael-Addition eines Malonats an prochirale α,β-ungesättigte Aldehyde und Ketone

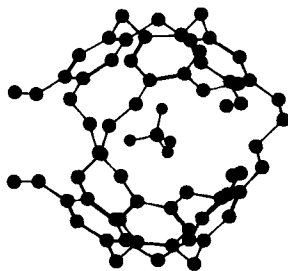
**1,2-Verschiebungen der Wasserstoffatome**, wobei schließlich ein Alkylidenphosphoran und ein Diphosphinmethan entstehen, sind die Folgereaktionen der H-substituierten Carbodiphosphorane **1** bzw. **2**, die aus der Titelverbindung **3** (Gegenion  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ) durch Umsetzung mit  $\text{NaBF}_4$  bzw.  $t\text{BuLi}$  zugänglich sind. Wird dagegen das Proton aus **3** mit  $t\text{BuOK}$  abstrahiert, bildet sich das Phosphaalken **4**.



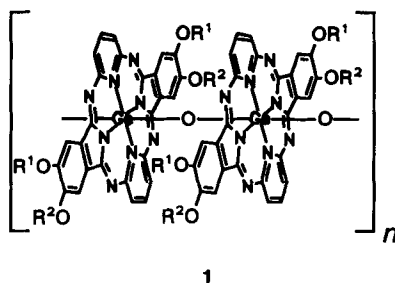
**Die Umsetzung von  $[\text{Cp}_2\text{Ru}]$  mit  $\text{Hg}(\text{OAc})_2$**  in Dichlorethan unter Rückfluß liefert den Komplex **1** in 88 % Ausbeute. Aus **1** können leicht die entsprechenden decahalogensubstituierten Komplexe (Cl, Br, I) durch Reaktion mit  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{KBr}_3$  bzw.  $\text{KI}_3$  (aus  $\text{KX}$  und  $\text{X}_2$ ) hergestellt werden.



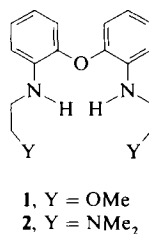
**Als im überkritischen Zustand befindlich** läßt sich das Methanmolekül beschreiben, das im Hohlraum eines Cryptophanmoleküls gebunden ist. Der  $\text{CH}_4$ -Cryptophan-Komplex (Bild rechts) ist auch noch bei Raumtemperatur erstaunlich stabil ( $K_a = 130 \text{ M}^{-1}$ ), seine Halbwertszeit beträgt 6  $\mu\text{s}$ . Zu einem besseren Verständnis der Bindung zwischen neutralen Gast- und neutralen Wirtmolekülen tragen die Befunde der Studie wesentlich bei.



**Aus der quaderähnlichen Gestalt** des alkoxy-substituierten Hemiporphyrazinatogermanoxans **1** ( $\text{R}^1 = \text{CH}_3$ ,  $\text{R}^2 = \text{C}_8\text{H}_{17}$ ) ergibt sich eine neue supramolekulare Überstruktur. Die bisher in der LB-Technik eingesetzten stäbchenförmigen Moleküle wiesen alle Zylindersymmetrie auf.



**Keine  $\text{N}_2\text{Li}_2$ -Einheiten** entstehen, wenn die beiden  $\text{RNH}$ -substituierten Ether **1** und **2** dilithiiert werden. Vielmehr bilden sich unter Dimerisierung zweier Monomere adamantanartige Strukturen mit  $\text{Li}_4\text{O}_2\text{N}_4$ -Gerüst, wobei die  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OMe}$ - bzw.  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$ -Seitenarme für die Verklammerung zum Dimer besonders wichtig sind. Die adamantanartige Struktur der  $\text{Li}_2$ -Verbindung von **1** bleibt auch in Lösung erhalten.



M. Ferencz, R. Ries, G. Wegner\*

*Angew. Chem.* **1993**, 105, **1251**... 1254

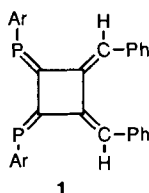
Polymere Hemiporphyrazine, eine neue Klasse kettensteifer Makromoleküle für die Langmuir-Blodgett-Technik

I. Cragg-Hine, M. G. Davidson\*, O. Kocian, F. S. Mair, E. Pohl, P. R. Raithby, R. Snaith, N. Spencer, J. F. Stoddart\*

*Angew. Chem.* **1993**, 105, **1254**... 1256

Dilithiierung zweier Diphenylether mit zwei  $\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{Y}$ -Seitenarmen in *ortho*-Position ( $\text{Y} = \text{OCH}_3$ ,  $\text{NMe}_2$ ); „adamantanartige“  $\text{Li}_4\text{O}_2\text{N}_4$ -Gerüste

**Im Kristall planar und hochsymmetrisch** ist das Diphospha[4]radialen **1**, das aus dem entsprechenden doppelt benzylsubstituierten Cyclobuten durch Bromierung/Debromierung zugänglich ist. Die UV/VIS-Spektren von **1** deuten auf ein ausgedehntes  $\pi$ -Elektronensystem hin.  $\text{Ar} = 2,4,6\text{-}t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2$ .

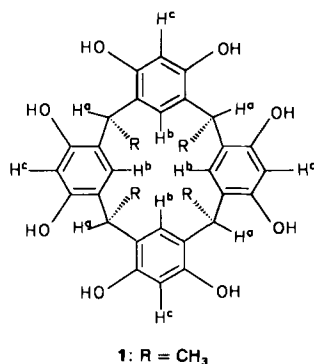


K. Toyota, K. Tashiro, M. Yoshifuji\*

*Angew. Chem.* **1993**, 105, **1256**... 1258

Synthese und Struktur eines Diphospha[4]radialens

**Mit Elektrospray-Massenspektrometrie konnten in der Gasphase stabile Wirt-Gast-Komplexe zwischen kelchförmigen, von Resorcin abgeleiteten Calix[4]arenen **1** und unverzweigten Trialkylammonium-Ionen nachgewiesen werden.** In der Kristallstruktur von **1** · (Et<sub>3</sub>HN)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wechseln sich hydrophobe und hydrophile Schichten ab.

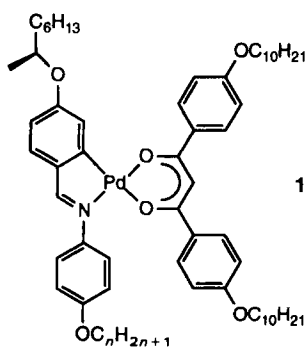


T. Lippmann, H. Wilde, M. Pink, A. Schäfer, M. Hesse, G. Mann\*

*Angew. Chem.* **1993**, 105, **1258**...1260

Wirt-Gast-Komplexe zwischen von Resorcin abgeleiteten Calix[4]arenen und Alkylammonium-Ionen

**1000fach schnellere Schaltzeiten** und 50 K niedrigere Übergangstemperaturen als die ersten mesogenen Palladiumkomplexe zeichnen die jetzt synthetisierten Palladiumkomplexe **1** (*n* = 10, 14) aus. Damit könnten auch für ferroelektrische Flüssigkristalle aus Metallomesogenen Anwendungen möglich werden.

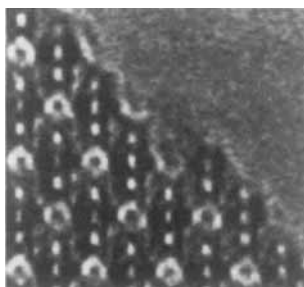


M. J. Baena, P. Espinet\*, M. B. Ros, J. L. Serrano\*, A. Ezcurra

*Angew. Chem.* **1993**, 105, **1260**...1262

Verbesserte Eigenschaften ferroelektrischer Flüssigkristalle aus β-Diketonat-Palladium-Komplexen

**Mit nahezu atomarer Auflösung** lassen sich die Oberflächenstrukturen von Zeolithen elektronenmikroskopisch abbilden, wie am Beispiel von synthetischem Faujasit (FAU, Bild rechts) und seinem hexagonalen Polymorph EMT gezeigt werden konnte. Im Falle einer desaluminierten Form von Zeolith Y war die Oberfläche dagegen von einer amorphen Schicht bedeckt. Mit den auf den Kristalloberflächen gefundenen Stufen sind auch Rückschlüsse auf das Kristallwachstum möglich.

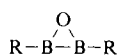


V. Alfredsson\*, T. Ohsuna, O. Terasaki, J.-O. Bovin

*Angew. Chem.* **1993**, 105, **1262**...1264

Untersuchung der Oberflächenstruktur der Zeolithe FAU und EMT mit hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie

**Die Moral von der Geschichte:** Wenn die experimentellen Ergebnisse nicht mit denen von ab-initio-Rechnungen auf hohem Niveau übereinstimmen, sollten die Experimentatoren andere mögliche Interpretationen in Betracht ziehen. Aufgrund genauer Rechnungen zu den Oxadiboriranen **1a**–**1c** wurde klar, daß bei der Röntgenstrukturanalyse von **1d** ein anderes als das ursprünglich publizierte Verfeinerungsmodell die „richtige“ Struktur liefert.



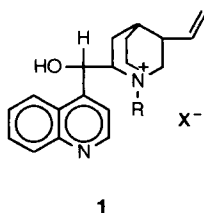
- 1a, R = H
- 1b, R = CH<sub>3</sub>
- 1c, R = C(SiH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>
- 1d, R = C(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>

M. Bühl, H. F. Schaefer III\*, P. von Ragué Schleyer\*, R. Boese\*

*Angew. Chem.* **1993**, 105, **1265**...1266

Über die BO-Bindungslänge in Oxadiboriranen

**Zur Racematspaltung von C<sub>2</sub>-symmetrischen Biaryldiolen**, wichtigen Edukten für zahlreiche Liganden in der asymmetrischen Synthese, eignen sich auch käufliche Cinchonidinhalogenide **1**, X = Cl, Br. Dabei werden im ersten Trennschritt Einschlußkomplexe aus **1** und Diol gebildet; der Alkylsubstituent am Brückenkopf-N-Atom ist entscheidend für das Komplexierungsverhalten.



K. Tanaka, T. Okada, F. Toda\*

*Angew. Chem.* **1993**, 105, **1266**...1267

Trennung der Enantiomere von 2,2'-Dihydroxy-1,1'-binaphthyl und 10,10'-Dihydroxy-9,9'-biphenanthryl durch Komplexierung mit N-Alkylcinchonidiniumhalogeniden

\* Korrespondenzautor



---

## Bücher

---

- Datenbanken in den Naturwissenschaften. Eine Einführung in den Umgang mit Online-Datenbanken**  
A. Barth  
J. Sunkel  
*Angew. Chem.* **1993**, 105, 1268
- Following the Trail of Light: A Scientific Odyssey. Melvin Calvin**  
J. I. Seeman  
G. B. Kauffman  
*Angew. Chem.* **1993**, 105, 1268
- Organic Peroxides**  
W. Ando  
A. G. Griesback  
*Angew. Chem.* **1993**, 105, 1269
- Organic Photochemistry. A Comprehensive Treatment**  
W. Horspool, D. Armesto  
P. Margaretha  
*Angew. Chem.* **1993**, 105, 1270
- Human Protein Data. 1st Installment**  
A. Haeberli  
E. Schlitz  
*Angew. Chem.* **1993**, 105, 1271
- Cycloaddition Reactions in Carbohydrate Chemistry**  
R. M. Giuliano  
M. E. Maier  
*Angew. Chem.* **1993**, 105, 1271
- Sourcebook of Advanced Organic Laboratory Preparations**  
S. R. Sandler, W. Karo  
R. Miethchen  
*Angew. Chem.* **1993**, 105, 1272
- Electron and Proton Transfer in Chemistry and Biology**  
A. Müller, H. Ratajczak, W. Junge, E. Diemann  
B. Speiser  
*Angew. Chem.* **1993**, 105, 1273
- Transuranium Elements: A Half Century**  
L. R. Morss, J. Fuger  
G. B. Kauffman  
*Angew. Chem.* **1993**, 105, 1274
- Manganese Redox Enzymes**  
V. L. Pecoraro  
S. Wherland  
*Angew. Chem.* **1993**, 105, 1275
- Accurate Molecular Structures. Their Determination and Importance**  
A. Domenicano, I. Hargittai  
R. Boese, W. A. Brett  
*Angew. Chem.* **1993**, 105, 1275
- The Organic Chemistry of Polycoordinated Iodine**  
A. Varvoglis  
P. J. Stang  
*Angew. Chem.* **1993**, 105, 1277
- Theoretical Aspects of Physical Organic Chemistry. The  $S_N2$  Mechanism**  
S. S. Shaik, H. B. Schlegel, S. Wolfe  
J. J. Wolff  
*Angew. Chem.* **1993**, 105, 1277
- Chemical Communication. The Language of Pheromones**  
W. C. Agosta  
W. Francke  
*Angew. Chem.* **1993**, 105, 1278

---

## Berichtigung

1279

---

### Autorenregister und Konkordanz A-255

### Neue Geräte und Chemikalien A-256

### Bezugsquellen A-267

---

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

---