

# ANGEWANDTE CHEMIE

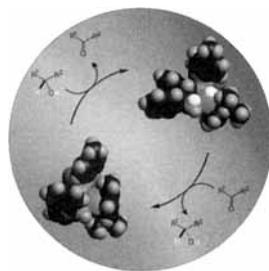
Herausgegeben  
von der Gesellschaft  
Deutscher Chemiker

1997  
109/3

Seite 183–312

## TITELBILD

Das **Titelbild** zeigt die Molekülstrukturen zweier chiraler Rutheniumkomplexe, die als Zwischenstufen die asymmetrische Transferhydrierung von Ketonen mit 2-Propanol vollführen: ein Amidoruthenium(II)- (violett) und ein Amin(hydrido)ruthenium(II)-Komplex (gelb). Die Untersuchung der Reaktivitäten der beiden Komplexe und darüber hinaus der Kinetiken der Reaktion hat gezeigt, daß diese zwei Verbindungen die einzigen sind, die in den katalytischen Wasserstofftransfer zwischen sekundären Alkoholen und Ketonen involviert sind. Dieser Zweikomponenten-Katalysecyclus dreht sich prinzipiell unendlich. Über die strukturellen Merkmale und über die Nutzung dieser chiralen Komplexe in der asymmetrischen Synthese berichten R. Noyori et al. auf den Seiten 297 ff. sowie 300 ff.



## AUFSÄTZE

Inhalt

**Keine anderen metallorganischen Verbindungen sind so vielseitig** in stereo- und regioselektiven Synthesen einsetzbar – insbesondere bei konjugierten Additionen und bei  $S_N2'$ -Reaktionen – wie Organokupferreagentien. Diese haben sich somit als unverzichtbar zur Herstellung von komplexen Natur- und Wirkstoffen, chiralen Auxiliaren und Zierverbindungen mit bemerkenswerter Struktur erwiesen. Eine wichtige Neuentwicklung auf diesem Gebiet ist z.B. die Erweiterung der Michael-Addition auf 1,6-, 1,8-, 1,10- und 1,12-Additionen an acetylenische Substrate.

**Überhitzte Lösungsmittel** wie Wasser, Methanol oder Amine sind bei Temperaturen zwischen 110 und 220 °C vorteilhafte Reaktionsmedien für den Aufbau von zeolithartigen Schicht- und Gerüststrukturen auf Chalkogenbasis. Solche Bedingungen begünstigen einerseits Löslichkeit, Diffusion und Kristallisation, sind andererseits aber auch schonend genug, um Bausteine wie Ketten oder Ringe für eine Beteiligung an der Selbstorganisation von zeolithartigen Strukturen intakt zu lassen. Methanolothermale Synthesetechniken sind besonders zur Herstellung selen- oder tellurhaltiger Netzwerke geeignet.

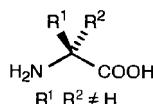
N. Krause,\* A. Gerold ..... 194–213

Regio- und stereoselektive Synthesen mit Organokupferreagentien

W. S. Sheldrick,\*  
M. Wachhold ..... 214–233

Solvatothermale Synthese von Chalkogenidometallaten

**Immer wieder neue Varianten** zur Synthese  $\alpha$ -alkylierter  $\alpha$ -Aminosäuren 1 werden entwickelt, die für die Synthese konformativ fixierter Peptide, als Liganden für enantioselektive katalytische Aldolreaktionen, aber auch unter pharmazeutischen Gesichtspunkten, z.B. als Enzyminhibitoren, von Interesse sind. Die Entwicklung einfacher Methoden für die Synthese dieser nichtproteinogenen Aminosäuren ist auch heute noch eine Herausforderung für synthetisch arbeitende Chemiker.



T. Wirth\* ..... 235–237

Neue Strategien zu  $\alpha$ -alkylierten  $\alpha$ -Aminosäuren

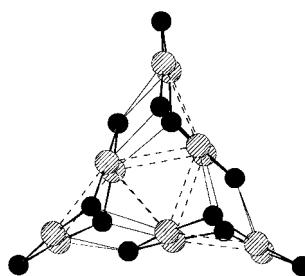
## ZUSCHRIFTEN

**18, 45 oder 50 Silberatome** enthalten die phosphinidenverbrückten Cluster, die bei der Umsetzung von AgCl mit PhP(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in Gegenwart von PnPr<sub>3</sub> je nach Reaktionstemperatur und stöchiometrischem Verhältnis der Edukte entstehen. [Ag<sub>50</sub>(PPh)<sub>20</sub>Cl<sub>7</sub>P(PnPr<sub>3</sub>)<sub>13</sub>] ist der größte bisher bekannte Silbercluster und zugleich einer der größten Clusterkomplexe mit aufgeklärter Struktur.

D. Fenske,\* F. Simon ..... 240–243

Phosphinidenverbrückte Silbercluster

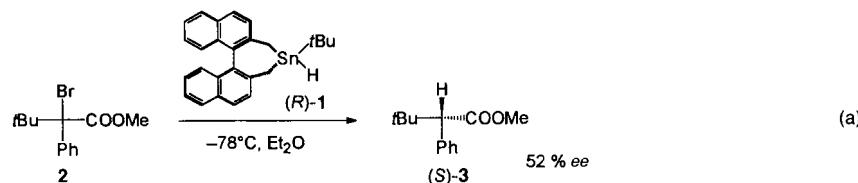
**Nun auch mit Quecksilber zugänglich** sind phosphinidenverbrückte Mehrkernkomplexe. Aus [Fe(CO)<sub>4</sub>-(HgOAc)<sub>2</sub>] und tBuP(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> entsteht in hohen Ausbeuten die Titelverbindung, deren Struktur im Kristall rechts gezeigt ist (Hg schraffiert, P schwarz). Zur Analyse der Bindungsverhältnisse in diesem Trimer aus (HgP)-Achtringen wurden die Strukturen von (HgPMe)<sub>n</sub>-Clustern ( $n = 2–6, 8, 12$ ) mit ab-initio-Methoden berechnet.



R. Ahlrichs,\* M. von Arnim, J. Eisenmann, D. Fenske\* ..... 243–245

Synthese und Struktur von sowie Bindungsverhältnisse in [(HgPtBu)<sub>4</sub>]<sub>3</sub>

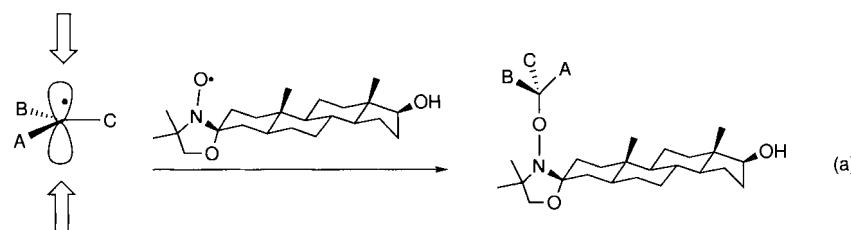
**Erstmals brauchbare Enantiomerenüberschüsse** in einer radikalischen Reduktion mit optisch aktiven Zinnhydriden wurden in der Reaktion von **2** mit **1** festgestellt [Gl. (a)]. Mit dem entsprechenden Zinnbromid und Na[B(CN)H<sub>3</sub>] statt **1** gelingt erfreulicherweise auch eine katalytische Variante.



M. Blumenstein, K. Schwarzkopf, J. O. Metzger\* ..... 245–247

Enantioselektive Wasserstoffübertragung von einem chiralen Zinnhydrid auf ein prochirales, kohlenstoffzentriertes Radikal

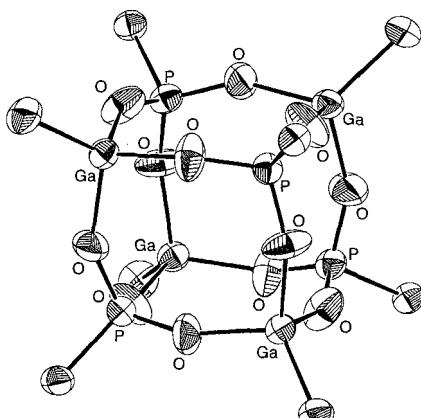
**Ein „radikaler“ Ansatz** zur Kontrolle der Konfiguration wird anhand der Titelreaktion deutlich, bei der ein Nitroxylradikal die enantiotopen Seiten eines kohlenstoffzentrierten Radikals diskriminiert. Mit dem in Gleichung (a) gezeigten Steroid-Nitroxylradikal wurden in ersten Versuchen Selektivitäten bis zu 92:8 erreicht.



R. Braslau,\* L. C. Burrill II, L. K. Mahal, T. Wedeking ..... 247–249

Ein völlig radikalischer Zugang zur Stereo-selektivitätskontrolle: Kupplung von prochiralen Radikalen mit chiralen Nitroxylradikalen

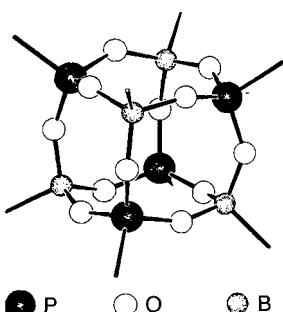
Als potentielle Vorstufe zum Aufbau neuartiger **Gallophosphate** wurde eine lösliche, molekulare Form der für einige Gallophosphat-Molekularsiebe typischen kubischen  $\text{Ga}_4\text{P}_4\text{O}_{12}$ -Einheit hergestellt. Rechts ist der durch Röntgenstrukturanalyse bestätigte  $\text{Ga}_4\text{P}_4\text{O}_{12}$ -Kern von  $[\text{iBuGa}(\mu,\text{O},\text{PPh})]$ , abgebildet.



M. R. Mason,\* M. S. Mashuta,  
J. F. Richardson ..... 249-251

## Cyclische und kubische Organophosphonate des Galliums und ihre Beziehung zu Strukturelementen von Gallophosphat-Molekularsieben

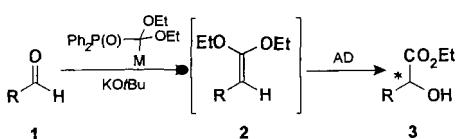
**Wie große Atome verhalten sich die Moleküle** des gemischten Anhydrids der Säuren  $t\text{BuP}(\text{O})(\text{OH})_2$  und  $\text{PhB}(\text{OH})_2$ , indem sie im Kristallgitter die Ecken und Zentren schwach verzerrter Kubooktaeder besetzen. Die Moleküle weisen ein Cubangerüst auf (siehe Bild), dessen Ecken alternierend durch Phosphor- und Boratome besetzt und dessen Kanten durch Sauerstoffatome überbrückt sind.



K. Diemert, U. Englert, W. Kuchen,\*  
F. Sandt ..... 251-253

Ein Käfigmolekül mit cubanoидem  $P_4B_4$ -Gerüst:  $tBu_4P_4Ph_4B_4O_{12}$  – ein Struktur-analogon der isovalenzelektronischen Organo-siliciumsesquioxane  $R_8Si_2O_7$ .

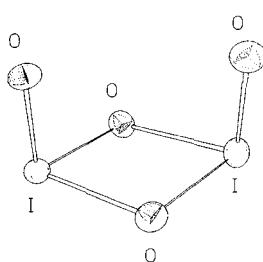
**Aldehyde asymmetrisch zu formylie-  
ren** ist durch Horner-Wittig-Homo-  
logisierung von Aldehyden und an-  
schließende asymmetrische Di-  
hydroxylierung des intermediären  
prochiralen Ketenacetals **2** auf effi-  
ziente Weise möglich. Wie für eine Reihe von Verbindungen **1** beschrieben wird,  
können mit dieser Methode  $\alpha$ -Hydroxycarbonsäureester **3** in hoher Enantiomeren-  
reinheit hergestellt werden.



A. Kirschning,\* G. Dräger,  
A. Jung ..... 253–255

## Eine neue asymmetrische Formylierung von Aldehyden

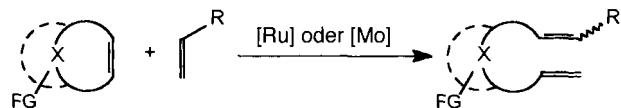
**Wider Erwarten als Dimer** liegt das Iodyl-Kation in  $(IO_2)_2S_2O_7$  vor. Es gelang erstmals, eine Verbindung dieser Klasse durch Röntgenbeugung eindeutig zu charakterisieren (siehe Struktur des Kations rechts). Die Beschreibung als Salz aus  $(IO_2)_2^{2-}$  und  $S_2O_7^{2-}$  ist wegen der starken intermolekularen Bindungen eine zu stark vereinfachende Beschreibung.



M. Jansen,\* R. Müller ..... 255-256

## Konstitution des Iodyl-Kations

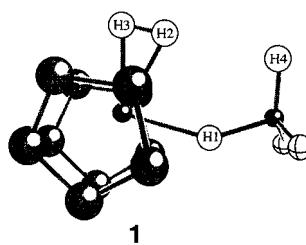
**Nicht nur hochselektiv**, sondern auch atomökonomisch verlaufen die meisten gekreuzten Olefinmetathesen zwischen gespannten und monosubstituierten Olefinen mit dem Grubbschen oder Schrockschen Katalysator ([Ru] bzw. [Mo]; siehe unten) – selbst bei einem 1:1-Verhältnis der beiden Reaktionspartner! Die hohe Toleranz gegenüber vielen funktionellen Gruppen könnte für Folgereaktionen interessant sein.



M. F. Schneider, N. Lucas, J. Velder,  
S. Blechert\* 257–259

## Selektive ringöffnende Olefinmetathese mit funktionalisierten monosubstituierten Olefinen

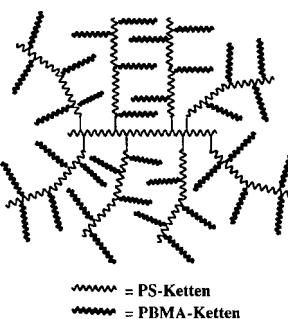
**Quantenchemisch belegt** wird der große Einfluß, den eine Lewis-Säure (hier  $\text{BH}_3$ ) auf die Art der H-Koordination in Metallocentrihydriden (hier  $[\text{Cp}_2\text{NbH}_3]$ ) hat. Durch die Koordination wird sowohl die Bildung eines stabilen Dihydridokomplexes (1) als auch die Abspaltung von  $\text{H}_2$  aus ihm erleichtert. Dieser Befund könnte im Hinblick auf Übergangsmetallkomplex-Hydridspeicher von großer Bedeutung sein.



S. Camanyes, F. Maseras, M. Moreno,  
A. Lledós,\* J. M. Lluch,\*  
J. Bertrán ..... 259–261

Lewis-Säuren begünstigen die Umwandlung eines Metallocentrihydrids in einen Diwasserstoffkomplex und die  $\text{H}_2$ -Freisetzung aus ihm: das System  $[\text{Cp}_2\text{NbH}_3] + \text{BH}_3$

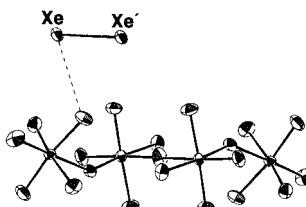
**Mit vielfach funktionalisierten Kettenenden** versehene Ppropf- und dendrimerartige Ppropfcopolymere (Beispiel rechts, PS = Polystyrol, PBMA = Poly-*n*-butylmethacrylat) können mit aufeinanderfolgenden „lebenden“ radikalischen Polymerisationen hergestellt werden. Die erste Polymerisation liefert das lineare Polymerrückgrat, in den folgenden werden die verzweigten Ketten eingeführt.



R. B. Grubbs, C. J. Hawker,\* J. Dao,  
J. M. J. Fréchet\* ..... 261–264

Eine Tandem-Strategie zur Herstellung von Ppropf- und dendrimerartigen Ppropfcopolymeren durch „lebende“ radikalische Polymerisation

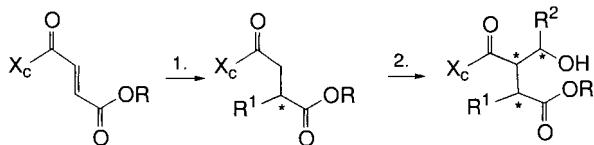
**Eine der längsten Element-Element-Bindungen** liegt im  $\text{Xe}_2^+$ -Ion vor, das mehrfach theoretisch berechnet und massenspektrometrisch sowie in Lösung ESR-spektroskopisch nachgewiesen wurde. Das Kation tritt im dunkelgrünen  $\text{Xe}_2^+\text{Sb}_4\text{F}_{21}^-$  (rechts) auf, das rein in kristalliner Form erhalten wurde. Die Bindungslänge  $\text{Xe}-\text{Xe}$  ist mit 308.7(1) pm signifikant kürzer als theoretisch vorhergesagt (317–327 pm).



T. Drews, K. Seppelt\* ..... 264–266

Das  $\text{Xe}_2^+$ -Ion – Bildung und Struktur

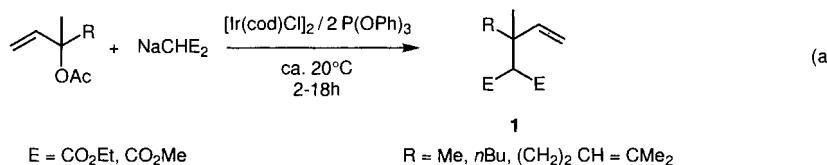
**Mehrere Chiralitätszentren** können durch Lanthanoid-Lewis-Säure-vermittelte konjugierte Radikaladdition an asymmetrische Fumarsäure-Derivate (Schritt 1, siehe Reaktionsfolge unten) und anschließende Einführung eines zweiten Substituenten durch eine Aldolreaktion (Schritt 2) aufgebaut werden. Die Regio- und die Stereoselektivität des ersten Schritts sind mit  $\text{Sm}(\text{OTf})_3$ ,  $\text{Tm}(\text{OTf})_3$  und  $\text{Er}(\text{OTf})$  besonders beeindruckend ( $> 100:1$  bzw.  $\leq 47:1$ ), so daß mit dieser Methode auch die im Titel genannten trisubstituierten Butyrolacton-Naturstoffe problemlos erhalten werden konnten. Tf =  $\text{F}_3\text{CSO}_2$ ,  $\text{X}_c$  = chirales Auxiliar.



M. P. Sibi,\* J. Ji ..... 266–268

Regio- und stereokontrollierte konjugierte Radikaladdition an ein asymmetrisches Fumarsäure-Derivat – effiziente Synthese von (–)-Nephrosteran- und (–)-Roccellarinsäure

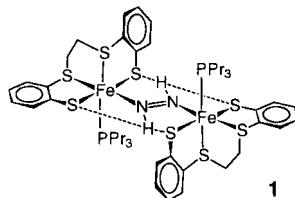
Die in Naturstoffen sehr häufigen quartären Kohlenstoffzentren selektiv aufbauen zu können ist für das Erreichen vieler Syntheseziele essentiell. Mit dem Iridiumkomplex  $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$  als Katalysator für die allylische Alkylierung (a) gelingt dies bei den acyclischen Verbindungen 1 mit einer Selektivität von 100% und in Ausbeuten zwischen 70 und 85%.



R. Takeuchi,\* M. Kashio ..... 268–270

Hochselektive, Iridiumkomplex-katalysierte allylische Alkylierung mit Kohlenstoff-nucleophilen am höher substituierten Allylende: eine effektive Methode zum Aufbau von quartären Kohlenstoffzentren

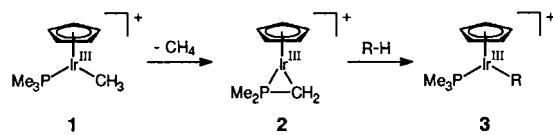
**Das erstmalige Auffangen von Diazen aus Lösung** gelang mit dem in situ hergestellten Komplex  $[\text{Fe}(\text{PPr}_3)_3(\text{SC}_6\text{H}_4\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]$  zu **1**, in dem es in der *trans*-Konfiguration vorliegt! Dies wirft die Frage auf, ob die oft postulierte *cis*-Diazen-Struktur von  $\text{N}_2\text{H}_2$  in Lösung erforderlich ist, um stereospezifische *cis*-Hydrierungen von Mehrfachbindungen durch  $\text{N}_2\text{H}_2$  zu erklären.



D. Sellmann,\* A. Hennige ..... 270–271

Direkter Nachweis von *trans*-Diazen in Lösung durch Auffangen und Isolieren des Auffangproduktes

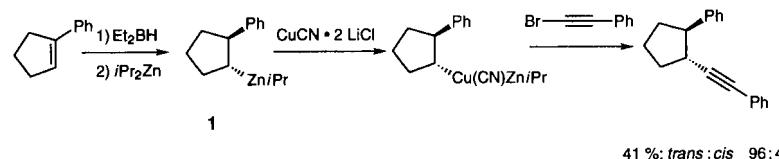
**Nach einem völlig unerwarteten, dissoziativen Mechanismus** verläuft die C-H-Aktivierung durch das Komplexkation **1** in der Gasphase. Die Reaktivität von **1** wurde durch Elektrospray-Tandem-Massenspektrometrie mit verdünnten Lösungen von  $[\text{I}(\text{N}\equiv\text{CCH}_3)]^+\text{ClO}_4^-$  untersucht. Die Reaktion verläuft über den reaktiven cyclischen  $\text{Ir}^{\text{III}}$ -Komplex **2**, der an C-H-Bindungen von gesättigten und aromatischen Kohlenwasserstoffen zu **3** addiert.



C. Hinderling, D. A. Plattner,\*  
P. Chen\* ..... 272–274

Direkter Beleg für einen dissoziativen Mechanismus bei der C-H-Aktivierung durch einen kationischen Iridium(III)-Komplex

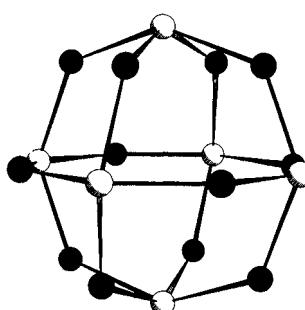
**Konfigurativ genau definierte** Cycloalkylzinkverbindungen **1** können erstmals aus Olefinen über die Reaktionssequenz Hydroborierung/Bor-Zink-Austausch mit  $i\text{Pr}_2\text{Zn}$  hergestellt werden. Diese sekundären Alkylzinkreagentien sind konfigurativ stabil und können in Gegenwart von  $\text{CuCN} \cdot 2\text{LiCl}$  stereoselektiv unter Retention der Konfiguration allyliert und alkinliert werden (Beispiel siehe unten).



L. Micouin, M. Oestreich,  
P. Knochel\* ..... 274–276

Stereoselektive Herstellung und Reaktionen von Cycloalkylzinkverbindungen

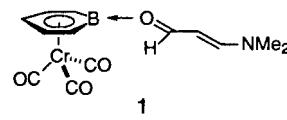
**Starke Mehrzentrenbindungen mit vier äquivalenten Kupfer(I)-Zentren** und dem Kohlenstoffatom des organischen Rests sind das Charakteristikum der Thiolatschwefelatome des neuartigen Käfigs  $[(\text{CuCl})_{12}(\text{SR})_6]$  ( $\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3$ , Strukturbild rechts, R und Cl weggelassen). Dieser ist Teil des polymeren Komplexes  $[\text{Cu}_{13}\text{Cl}_{13}(\text{SR})_6]$ , der aus Cysteaminhydrochlorid und Kupfer(I)-chlorid zugänglich ist. ● = Cu, ○ = S.



R. V. Parish,\* Z. Salehi,  
R. G. Pritchard ..... 276–278

Fünffach koordinierter Schwefel in einem polymeren Kupfer(I)-Thiolat-Komplex

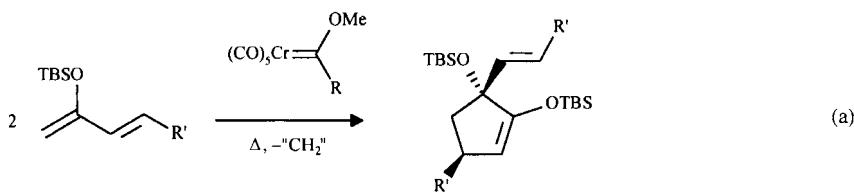
**Eine zusätzliche  $\pi$ -Wechselwirkung** kann die Konformation eines Komplexes aus Lewis-Säure und Carbonylverbindung festlegen, wie Untersuchungen des Borabenzol-Adduktes **1** in Lösung und im festen Zustand zeigen. Derartige Studien interessieren im Zusammenhang mit dem Design effektiver, chiraler Lewis-Säure-Katalysatoren.



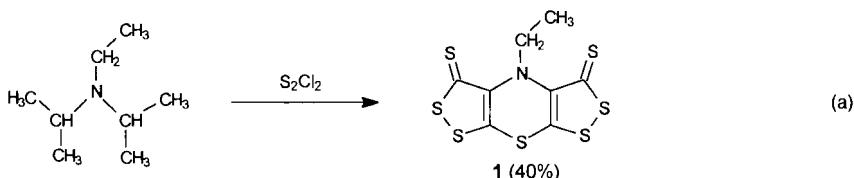
M. C. Amendola, K. E. Stockman,  
D. A. Hoic, W. M. Davis,  
G. C. Fu\* ..... 278–281

Festlegung der Konformation von Lewis-Säure-Base-Komplexen: kristallographischer Beweis gleichzeitiger  $\sigma$ - und  $\pi$ -Koordination einer Carbonylgruppe an eine Lewis-Säure mit zweiwertigem Bor

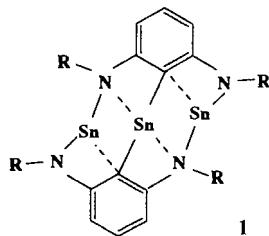
Einer metallinduzierten Dimerisierung von Dienen unter CH<sub>2</sub>-Abspaltung entspricht die hier vorgestellte Umsetzung von Fischer-Carbenkomplexen mit bestimmten Siloxydienen, wobei sich der ursprüngliche Carbenligand nicht im Endprodukt findet. Schlüsselschritte der Reaktionen (a) sind Carbenligandmetathese und hochdiastereoselektive [3+2]-Cycloaddition. TBS = *t*BuMe<sub>2</sub>Si, R = Ph, Me; R' = CO<sub>2</sub>Me, Ph.



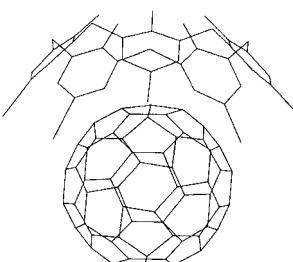
In einer äußerst komplexen Reaktionsfolge aus etwa 15 Schritten entsteht das Thiazin **1** aus Ethyldiisopropylamin (Hünig-Base) und Dischweifeldichlorid [Gl. (a)]. Bemerkenswert an dieser Umsetzung sind die Selektivität (nur die Isopropylgruppen werden angegriffen), die im Vergleich zu anderen 1,2-Dithiol-Synthesen milden Bedingungen und die Gesamtausbeute von 40 %.



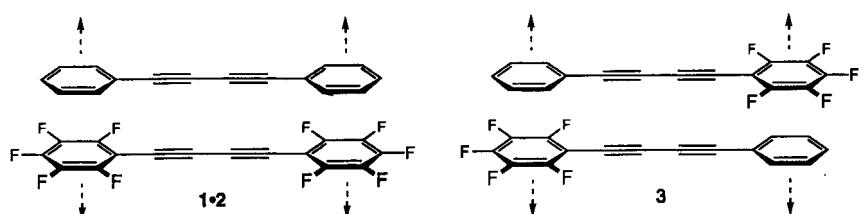
Ein nahezu gleichseitiges Dreieck bilden die drei Sn-Atome in **1**. Dieser Komplex ist das Produkt einer bislang noch nicht beschriebenen 2-Stannierung eines 1,3-Diaminobenzols und ist somit im Hinblick auf die Metallierung von Arenen ganz allgemein von Bedeutung. R = SiMe<sub>3</sub>.



Hier ist der Wirt der Gast – im Komplex zwischen C<sub>60</sub> und Calix[5]arenen, die in Lösung und in einem Fall auch im Kristall untersucht wurden, ist Buckminsterfulleren nicht wie üblich das Wirt-, sondern das Gastmolekül (siehe rechts). Die Struktur der Komplexe in Lösung wurde mit der Ringstrom-Methode abgeleitet, basierend auf Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse; van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen Wirt- und Gastmolekül spielen eine wichtige Rolle bei der Komplexierung in Lösung.



Photochemisch induzierte Festkörperpolymerisationen der stapelförmig angeordneten Diinmonomere **1·2** und **3** beruhen auf der Wechselwirkung zwischen Phenyl- und Perfluorphenylgruppen, die zu einer vorteilhaften Orientierung der Moleküle im Kristall führt. Ähnlich wie im 1:1-Komplex von Benzol und Hexafluorbenzol liegt eine alternierende Abfolge der Moleküle in den säulenförmigen Stapeln vor.



M. Hoffmann, M. Buchert,  
H.-U. Reiβig\* ..... 281–283

Weitere Überraschungen mit Fischer-Carbenkomplexen: formale [3+2]-Cycloadditionen mit und ohne vorgesetzter Carbenligandmetathese

C. F. Marcos, C. Polo, O. A. Rakitin,  
C. W. Rees,\* T. Torroba\* ..... 283–285

Von der Hünig-Base zu Bis([1,2]dithiolo)-[1,4]thiazinen in einer Eintopfreaktion: ein schneller Weg zu Polyschwefel-Heterocyclen

H. Braunschweig, C. Drost,  
P. B. Hitchcock, M. F. Lappert,\*  
L. J.-M. Pierssens ..... 285–288

Ein zweikerniges Zinn(II)-Amid, ein *meta*-Stannylaminocyclophan, und dessen *ortho*-Stannierungsprodukt, ein dreikerniger Zinn(II)-Cluster

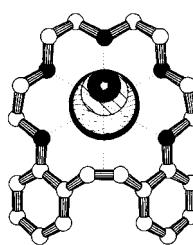
T. Haino, M. Yanase,  
Y. Fukazawa\* ..... 288–290

Ein supramolekularer Komplex von C<sub>60</sub> mit Calix[5]aren – Struktur im Kristall und in Lösung

G. W. Coates, A. R. Dunn,  
L. M. Henling, D. A. Dougherty,\*  
R. H. Grubbs\* ..... 290–293

Spezifische Phenyl-Perfluorphenyl-Stapelwechselwirkungen: eine neue Strategie zum Aufbau supramolekularer Strukturen

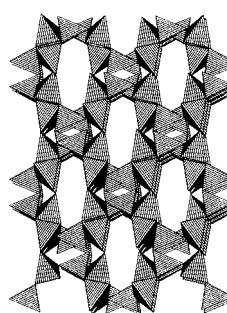
**Kein Fremdkörper, sondern strukturbildendes Element** ist die (Z)-Stilbeneinheit im Titel-Kronenether, der in der rechts gezeigten Konformation Alkalimetallionen von Li bis Rb (Kugeln im Inneren, zum Größenvergleich aufeinandergelegt) bei hoher Lithiumselektivität komplexiert.



A. Merz,\* T. Futterer, J. Lex,\*  
H. Inerowicz ..... 293–295

Alkalimetallkomplexe von *o,o'*-(Tetraethylenglycoldiy)-(*Z*)-stilben: eine gemeinsame Ligandenkonformation für Li-, Na-, K- und Rb-Ionen

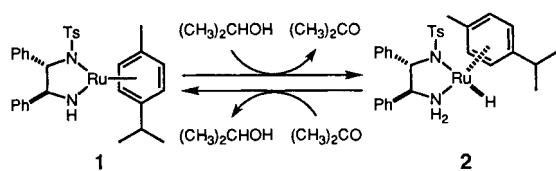
**Koordinationsnetzwerke in Silicaten nachzuahmen** könnte durch eine neue Klasse von Koordinationspolymeren möglich werden, die durch Selbstorganisation von tetraedrischen Kupfer(I)-Kationen und gewinkelten, difunktionellen Pyrimidinliganden zugänglich sind. So könnten ausgedehnte Gerüste hergestellt werden, die optische Aktivität (wie Quarz) oder Mikroporosität (wie Zeolithe) aufweisen – oder beides! Die Gerüststruktur von  $[\text{Cu}(\text{pyrimidin})_2]\text{BF}_4$  (rechts) ist ähnlich der eines „gefüllten Feldspats“ mit Kanälen, die sowohl  $\text{BF}_4^-$ -Ionen als auch fehlgeordnete Lösungsmittelmoleküle enthalten.



S. W. Keller\* ..... 295–297

Ein azentrisches, dreidimensionales Koordinationspolymer: Synthese und Struktur von  $[\text{Cu}(\text{pyrimidin})_2]\text{BF}_4$

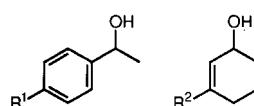
**Neue Einblicke in Katalysemechanismen:** Der violette 16-Valenzelektronen-Komplex **1** und der gelbe 18-Valenzelektronen-Komplex **2** sind die einzigen am asymmetrischen, Ru<sup>II</sup>-katalysierten Wasserstofftransfer zwischen sekundärem Alkohol und Keton beteiligten Verbindungen; beide Komplexe wurden auch röntgenstrukturanalytisch charakterisiert.



K.-J. Haack, S. Hashiguchi, A. Fujii, T. Ikariya, R. Noyori\* ..... 297–300

Katalysatorvorstufe, Katalysator und Zwischenstufe des Ru<sup>II</sup>-katalysierten, asymmetrischen Wasserstofftransfers zwischen Alkoholen und Ketonen

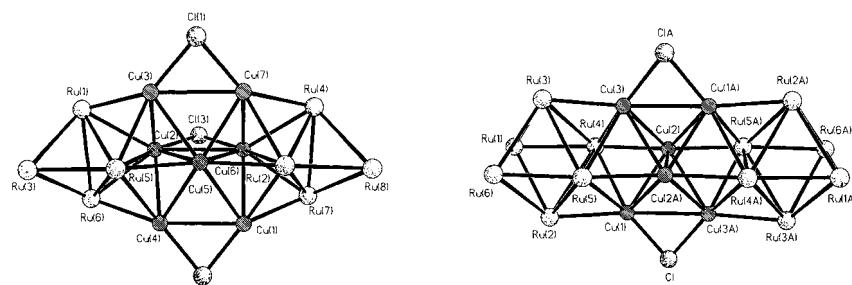
**Mit Aceton als Wasserstoffacceptor** gelingt unter Ru<sup>II</sup>-Katalyse die kinetische Racematspaltung sekundärer Alkohole. Diese Methode eröffnet einen Zugang zu Alkoholen, die nicht einfach durch enantioselektive Reduktion der entsprechenden Ketone erhältlich sind (Beispiele für Edukte rechts), und ist für *meso*-Verbindungen von besonderem Interesse.  
 $\text{R}^1 = (\text{CH}_3)_2\text{N}$ ,  $\text{R}^2 = \text{H}, \text{CH}_3$ .



S. Hashiguchi, A. Fujii, K.-J. Haack, K. Matsumura, T. Ikariya, R. Noyori\* ..... 300–303

Kinetische Racematspaltung sekundärer Alkohole durch Ruthenium(II)-katalysierte Transferhydrierung

**Linear kondensierte Oktaeder** oder verknüpfte quadratische Pyramiden liegen in den neuartigen, vielkernigen gemischten Titel-Metallcluster-Dianionen vor (Metallkerne unten rechts bzw. links abgebildet). Durch Reaktion von  $[\text{Ru}_6\text{H}(\text{CO})_{18}]^-$  mit  $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]^+$  in Gegenwart von Chloridionen werden sie in  $\text{CH}_3\text{CN}$  bzw.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gebildet. In diesen Dianionen sind Rutheniumcluster-Kerne über zentrale Kupfercluster-Einheiten verknüpft.



M. A. Beswick, J. Lewis, P. R. Raithby,\* M. C. Ramirez de Arellano ..... 303–305

Die vielkernigen gemischten Metallcluster-Dianionen  $[\text{Ru}_{12}\text{H}_2\text{Cu}_6\text{Cl}_2(\text{CO})_{34}]^{2-}$  und  $[\text{Ru}_8\text{H}_2\text{Cu}_7\text{Cl}_3(\text{CO})_{24}]^{2-}$

\* Korrespondenzautor

Toxikologie · H. Greim, E. Deml	B. Berger .....	307
Toxikologisches Lexikon · G. Schwedt	C.-J. Estler .....	307
Umweltbiochemie · J. Berndt	W. Storkebaum .....	308
<b>Basistexte Chemie: Clusterverbindungen von Hauptgruppenelementen ·</b> C. E. Housecroft; <b>Periodizität: Eigenschaften der Hauptgruppenelemente ·</b> N. C. Norman; <b>Anorganische Materialien ·</b> M. T. Weller; <b>Konzepte der Übergangsmetallchemie ·</b> M. J. Winter	C. Limberg .....	308

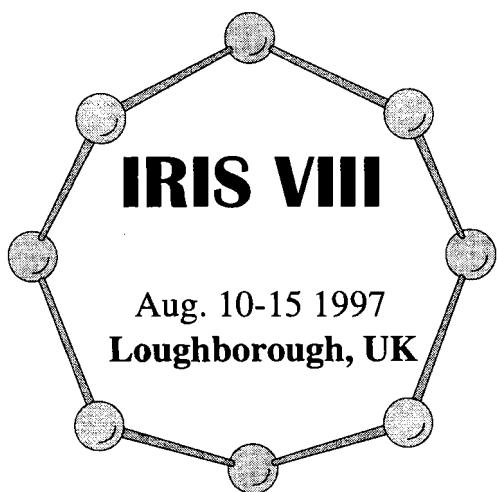
Englische Fassungen aller Aufsätze, Zuschriften und Highlights dieses Heftes erscheinen im ersten Februarheft der *Angewandten Chemie International Edition in English*. Entsprechende Seitenzahlen können einer Konkordanz im zweiten Februarheft der *Angewandten Chemie* entnommen werden.

## SERVICE

• Veranstaltungen	192, 193
• Neue Produkte	A7
• Stichwortregister	310
• Autorenregister und Konkordanz	310, 311
• Vorschau	312

Alle englischen Inhaltsverzeichnisse ab 1995 finden Sie auf dem WWW unter <http://www.vchgroup.de/home/angewandte>

## VERANSTALTUNGEN



The eighth international symposium on inorganic ring systems will be held in Loughborough in August 1997. Invited speakers include: H. Nöth, M. F. Hawthorne, K. Wade, P. Power, D. Tilley, F. Feher, R. C. Haushalter, D. Fenske, A. Haas.

Contributed lectures and posters will be accepted on any aspect of inorganic rings, cages, including the interface with solid state chemistry.

Reduced registrations will be offered to students. Bursaries are available for younger participants.

*Requests for further details should be sent to:*

J D Woollins, Dept of Chemistry, Loughborough University, Loughborough, Leics. LE11 3TU, UK. e-mail: [j.d.woollins@lboro.ac.uk](mailto:j.d.woollins@lboro.ac.uk) <http://www.lboro.ac.uk/departments/cm/iris1.html>  
See also: <http://www-staff.lboro.ac.uk/~huadb/guide/home.htm>