

ANGEWANDTE CHEMIE

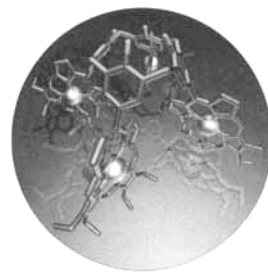
Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

1997
109/22

Seite 2493–2642

TITELBILD

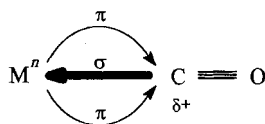
Das Titelbild zeigt das Stäbchenmodell eines aggregierten Calix[4]arenoporphyrins, das aus den Kristallstrukturkoordinaten abgeleitet wurde (Sauerstoff- und Nickelatome des einen Moleküls in Rot bzw. als Glasbälle, das zweite Molekül durch schwach gezeichnete Stäbchen angedeutet). Die Aggregation der beiden Moleküle liefert eine Zahnradanordnung als dominierendes Strukturphänomen. Die Kombination von Calix[4]areneinheiten mit der Fähigkeit zur Ionenbindung mit Porphyrineinheiten – pH-abhängigen, photoaktiven Chromophoren – könnte zu neuartigen molekularen Rezeptoren als Bauteilen für effiziente Sensoren führen. Calix[4]arenoporphyrine sind außerdem potentielle Modelle für biologische Systeme wie die Tetrapyrroleinheiten im Lichtsammelkomplex des bakteriellen LH2. Mehr über diesen supramolekularen Komplex berichten K. M. Smith und Mitarbeiter auf den Seiten 2604–2607. Das Bild wurde von Philippe Schmitt, University of Oxford, Großbritannien, mit den Programmen POV-Ray 3.0 und POV-Chem angefertigt.



AUFSÄTZE

Inhalt

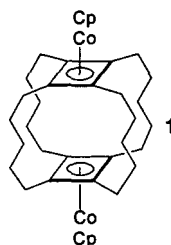
Überwiegend σ -gebunden sind die CO-Liganden in homoleptischen Carbonylkomplex-Kationen der elektronenreichen Metalle der Gruppen 8–12 (siehe schematische Darstellung rechts). Aufgrund der geringen π -Rückbindung in der M-C-Bindung sind diese Komplexkationen, die sich in supersauren Medien herstellen lassen und ausschließlich mit $[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$ thermisch stabile Salze bilden, eindrucksvolle Beispiele für eine neue Klasse von Koordinationsverbindungen von CO mit ungewöhnlichen spektroskopischen Eigenschaften.



H. Willner,* F. Aubke* 2506–2530

Homoleptische Carbonylkomplex-Kationen der elektronenreichen Metalle: Bildung in supersauren Medien sowie spektroskopische und strukturelle Charakterisierung

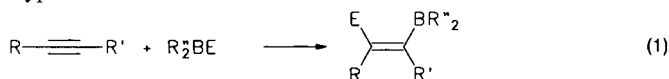
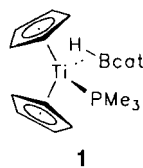
Erstaunliche Fortschritte bei der Synthese von Kleinringcyclophanen werden hier vorgestellt. So können Carbenadditionen wesentlich selektiver als bisher für Cyclopropenierungen genutzt werden, und in Gegenwart von Übergangsmetallkomplexen dimerisieren Cyclodiine zu Cyclobutadienosuperphanen wie **1**. Theoretische Betrachtungen und Röntgenstrukturanalysen stützen die gewonnenen Erkenntnisse.



R. Gleiter,* M. Merger 2532–2546

Phane mit drei- und viergliedrigen Ringen als Strukturelementen

Kein alter Hut sind Borylmetallkomplexe, wie durch das große Interesse an dieser Verbindungsklasse in den letzten Jahren demonstriert wird. Die Bedeutung dieser Komplexe liegt heute hauptsächlich in ihrer Rolle als Zwischenstufen in übergangsmetall-katalysierten Borylierungen [Gl. (1)], für die es zahlreiche Synthesenanwendungen gibt. Auch bezüglich ungewöhnlicher Strukturtypen bringt die Kombination Metallkomplex/Boran viel Neues, z. B. die σ -Komplexe des Typs **1**.

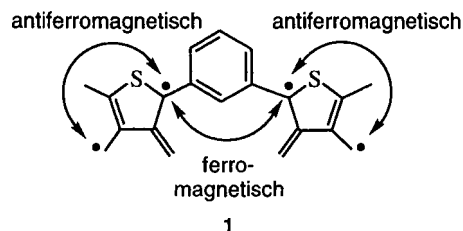


$E = H, BR_2, SiR_3, \dots$

H. Wadepohl* 2547–2550

Borylmetallkomplexe, Borankomplexe und katalytische (Hydro)borylierung

Die Werkzeugkiste des Spinkopplers ist gut ausgestattet, denn für nahezu alle möglichen Topologien von organischen Tri- und Tetradikalen sind inzwischen Beispiele bekannt, die als Bausteine in der Synthese praktisch anwendbarer Polyradikalmaterialien eingesetzt werden können. High-Spin-Polyradikale könnten als organische Ferromagnete nützlich sein, während manche Low-Spin-Polyradikale vermutlich elektrisch leitfähig sind, z. B. die Derivate des Singulett-Tetradikals **1**, in dem sowohl ferromagnetische als auch antiferromagnetische Kopplungen auftreten.

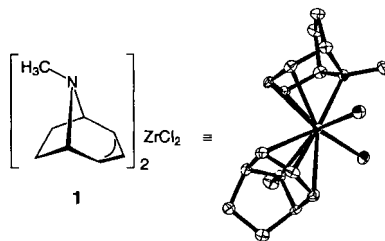


W. M. Nau* 2551–2554

Organische Tri- und Tetradikale in High-Spin- oder Low-Spin-Zuständen

ZUSCHRIFTEN

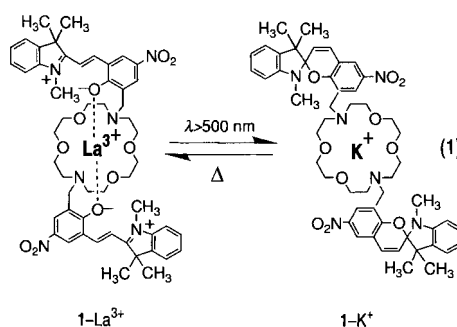
Isoelektronisch zum Cyclopentadienyl-Liganden, aber weniger symmetrisch ist der Tropicidyl(trop)-Ligand. So sind die beiden Liganden in den stabilen Komplexen $[(trop)_2ZrCl_2]$ **1** und $[(trop)_2ZrMe_2]$ um 77 bzw. 88° gegeneinander gedreht. Erst Untersuchungen ergaben unter anderem, daß **1** die Polymerisation von Ethylen katalysiert.



G. G. Lavoie, R. G. Bergman* 2556–2558

Synthese, Struktur und Reaktivität von Zirkonium(IV)-Komplexen mit Tropicidyl-liganden

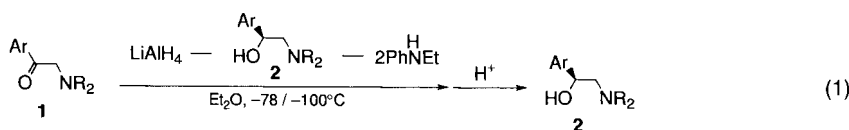
Der Wechsel zwischen Merocyanin- und Spiropyranform schaltet die Selektivität des Bisspiropyran-Azakronenethers **1** um von La^{3+} zu K^+ [Gl. (1)]. Damit bietet **1** viel größere Möglichkeiten, die Selektivität für mehr- und einwertige Metallionen zu steuern, als der zugehörige unsubstituierte Azakronenether.



K. Kimura,* T. Utsumi, T. Teranishi, M. Yokoyama, H. Sakamoto, M. Okamoto, R. Arakawa, H. Moriguchi, Y. Miyaji 2558–2560

Die große Affinität eines Bis(spirobenzopyran)-Azakronenethers für La^{III} und der photoinduzierte Wechsel seiner Ionenselektivität zwischen mehrwertigen und einwertigen Metallionen

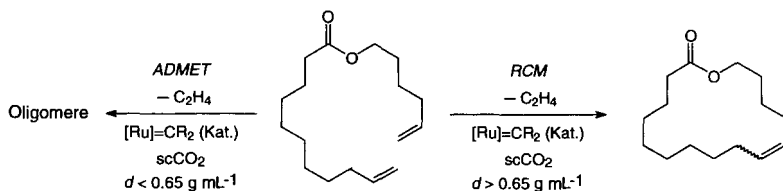
Das Produkt als Auslöser der Enantioselektivität – dieser Ansatz kennzeichnet die hier vorgestellte Reduktion von α -Aminoketonen mit Lithiumaluminiumhydrid [Gl. (1)]. Indem das Reduktionsmittel vor seinem Einsatz mit dem Produktalkohol als chiralem Liganden modifiziert wird, lassen sich bei Ausbeuten zwischen 65 und 93 % *ee*-Werte zwischen 69 und 90 % erreichen.



T. Shibata, T. Takahashi, T. Konishi, K. Soai* 2560–2562

Asymmetrische Selbstreplikation chiraler 1,2-Aminoalkohole durch hochemantioselektive, autoinduktive Reduktion

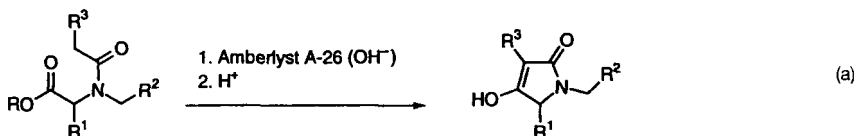
Vermeidung toxisch bedenklicher Solventien, einfachere Isolierung der Produkte und Wiedergewinnung des Katalysators in aktiver Form sind nur einige der Vorteile der Verwendung von komprimiertem CO₂ als Reaktionsmedium, die bei Übergangsmetallkatalysierten Olefinmetathesereaktionen in besonderer Weise zur Geltung kommen. Durch Variation der Dichte des überkritischen Reaktionsmediums wird, wie unten gezeigt, die Produktselektivität bei der Metathese acyclischer Diene gesteuert. Substrate mit in konventionellen Lösungsmitteln nicht tolerierten basischen NH-Funktionen lassen sich in CO₂ mit hoher Effizienz metathetisieren.



A. Fürstner,* D. Koch, K. Langemann,
W. Leitner,* C. Six 2562–2565

Olefinmetathese in komprimiertem Kohlendioxid

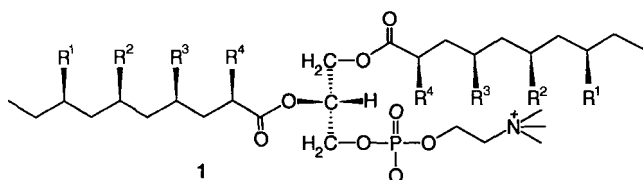
Durch temporäre Immobilisierung an einem quartären Ammoniumharz (Amberlyst 26-A, OH[−]-Form) können die aciden 2,4-Pyrrolidindione (Tetransäuren) gereinigt werden, die unmittelbar zuvor durch eine durch dieses Harz katalysierte Dieckmann-Cyclisierung von Amidestern synthetisiert wurden [Gl. (a)]. R¹ = H, Alkyl, Benzyl; R² = Phenyl, Aryl; R³ = CN, *o*-O₂NC₆H₄, P(O)(OEt)₂.



B. A. Kulkarni,
A. Ganesan* 2565–2567

Ionenaustauscherharze für die kombinatorische Synthese: 2,4-Pyrrolidindione via Dieckmann-Kondensation

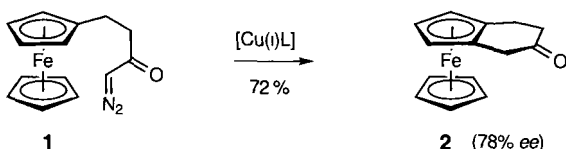
Die Zahl der Methylgruppen an den Acylresten der Phosphatidylcholine 1 (R¹–R⁴ = H, CH₃) bestimmt deren Tenseigenschaften. Differentialkalorimetrische Untersuchungen sprechen dafür, daß wenige oder gar keine Verzweigungen zu geordneten Gelphasen führen. Auch das Verhalten der Verbindungen an der Luft-Wasser-Grenzfläche wird durch diese strukturellen Faktoren bestimmt.



M. Morr,* J. Fortkamp,
S. Rühle 2567–2569

Chirale methylverzweigte Tenside und Phospholipide: Synthese und Eigenschaften

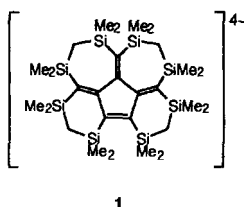
Nicht nur signifikante Enantioselektivitäten, sondern auch noch deutlich höhere chemische Ausbeuten als mit achiralen Katalysatoren ergab die asymmetrische Variante der Übergangsmetallkatalysierten Cyclisierung von Diazoketonen wie 1. Die bei der Funktionalisierung von Benzolderivaten bewährte Carbenchemie wurde hier erstmals auf Ferrocene übertragen.



S. Siegel, H.-G. Schmalz* 2569–2572

Insertion von Carbenoiden in Cp-H-Bindungen von Ferrocenen: ein enantioselektiv-katalytischer Zugang zu planar-chiralen Ferrocenen

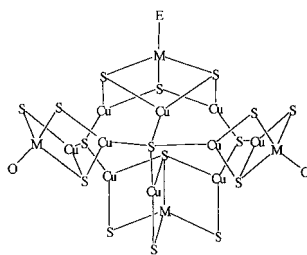
In Form orangefarbener Kristalle des Tetralithiumsalzes konnte das Tetraanion 1 eines Octasilyl-substituierten Trimethylencyclopentens hergestellt werden. Dazu wurde die Neutralverbindung mit Lithium in THF reduziert. 1 ist das erste Beispiel für ein Acht-Zentren-zwölf-Elektronen- π -System.



A. Sekiguchi,* T. Matsuo,
C. Kabuto 2572–2574

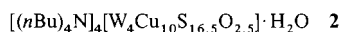
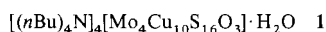
Ein mehrfach geladenes Anion mit einem Silyl-substituierten Acht-Zentren-zwölf-Elektronen- π -System: Synthese und Charakterisierung des Tetralithiumsalzes eines Octasilyl-substituierten Trimethylencyclopenten-Tetraanions

Durch Selbstorganisation unter Einbau von Schwefelliganden in die Systeme $[\text{MS}_n\text{O}_{4-n}]^{2-}/\text{Cu}^+$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}; n = 3, 4$) können die Salze **1** und **2** hergestellt werden. Das Gerüst ihrer Anionen ist rechts schematisch dargestellt; es ist zusammengesetzt aus einem cubanartigen $\text{Cu}_3\text{MS}_3\text{E}$ -Fragment, einem trigonal-prismatischen Cu_3MS_4 -Fragment und zwei $\text{Cu}_2\text{MS}_3\text{O}$ -Fragmenten vom Schmetterlingstyp, die durch zwei μ_3 -S-Atome und ein μ_4 -S-Atom verbrückt werden. Cluster wie in **1** und **2** sind unter anderem als Modelle der aktiven Zentren einiger Enzyme von Interesse.

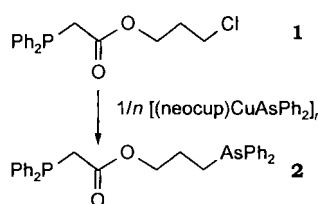


J. Guo, X.-T. Wu,* W.-J. Zhang,
T.-L. Sheng, Q. Huang, P. Lin,
Q.-M. Wang, J.-X. Lu 2574–2576

14kernige Heterodimetall-Molybdän
(Wolfram)/Kupfer/Schwefel-Cluster
 $[(n\text{Bu})_4\text{N}]_4[\text{M}_4\text{Cu}_{10}\text{S}_{16}\text{O}_2\text{E}] \cdot \text{H}_2\text{O}$
($\text{M} = \text{Mo}, \text{E} = \text{O}$;
 $\text{M} = \text{W}, \text{E} = 1/2 \text{O} + 1/2 \text{S}$)



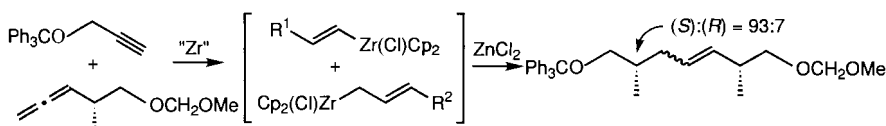
Mit einem Bipyridin-, Phenanthrolin- oder Neocuproin-Coliganden läßt sich die Reaktivität von Kupferpnictogenid-komplexen gegenüber Organohalogenverbindungen fein abstimmen, so daß funktionalisierte Phosphane wie **1** und Arsane sowie auch gemischte Phosphanylarsane wie **2** selektiv erhalten werden.



C. Meyer, H. Grützmacher,*
H. Pritzkow 2576–2578

Kupferpnictogenide als selektive Reagentien: ein neuer Zugang zu funktionalisierten Phosphanen und Arsanen

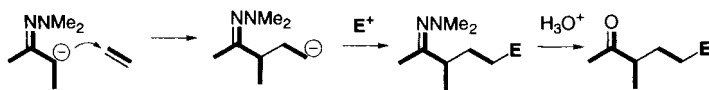
Das α -Addukt ist das alleinige Produkt bei der Kupplung von Vinyl- und Allylzirconium-Verbindungen mit ZnCl_2 (siehe unten), wenn keine Mg^{II} -Salze zugegen sind. Die Zirconiumverbindungen werden in situ aus Alkinen und Allenen gebildet, und die gesamte Reaktion eröffnet einen neuen präparativen Zugang zur Vitamin-E-Seitenkette durch asymmetrische Induktion in 1,5-Stellung. $\text{R}^1 = \text{CH}_2\text{OCPh}_3$, $\text{R}^2 = \text{CHMeCH}_2\text{OCH}_2\text{OMe}$, „Zr“ = $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{H})\text{Cl}]$.



K. Suzuki,* T. Imai, S. Yamanoi,
M. Chino, T. Matsumoto 2578–2580

Ungewöhnliche Regioselektivität bei der reduktiven Kupplung von Alkinen und Allenen über Hydrosilyrierung und Zinca-Claisen-Umlagerung

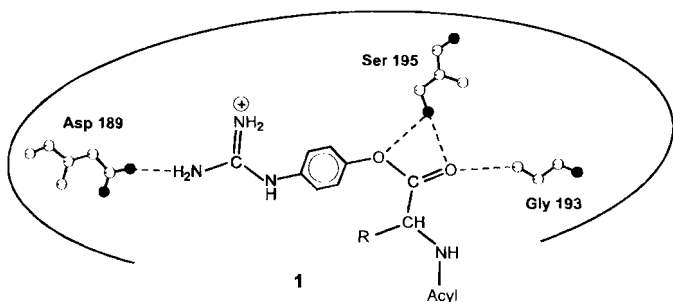
Ein Olefin-Analogon der Aldolreaktion ermöglichte die schnelle Synthese von Ketonen durch Kupplung der drei Komponenten Zink-Hydrazon, Olefin (z. B. Ethylen oder Styrol) und Elektrophil E^+ (siehe unten). Entscheidend für das Gelingen dieser Reaktion ist die Feinabstimmung der elektronischen Verhältnisse im carbometallierten Hydrazon.



K. Kubota, E. Nakamura* ... 2581–2583

Addition von Azaenolaten an einfache, nichtaktivierte Olefine

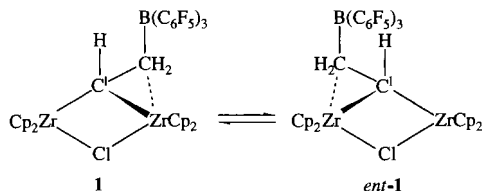
Kationische Spezifitätsdeterminanten von Substratmimetica **1** binden optimal in den normalerweise für die Primärspezifität essentiellen Bindungsort hochspezifischer Proteasen. Durch diese Imitation lassen sich unter Nutzung des reversen Hydrolysepotentials Trypsin, aber neuerdings auch Thrombin und insbesondere die für die N-terminale Aminosäure von Aminosäurekomponenten unspezifische Cysteinprotease Clostripain als effiziente Peptid-Ligasen einsetzen.



F. Bordusa, D. Ullmann, C. Elsner,
H.-D. Jakubke* 2583–2585

Substratmimetica-vermittelte Peptidsynthese: eine Strategie zur spezifitätsunabhängigen, irreversiblen Ligation

Durch eine intramolekulare Ionenpaarwechselwirkung wird die ungewöhnlich verzerrte Koordinationsgeometrie an C¹ in **1** stabilisiert. Im Verlauf der NMR-spektroskopisch verfolgten Topomerisierung **1** \rightleftharpoons *ent*-**1** muß das innere Zr...CH₂-Ionenpaar aufgelöst werden, dabei wird vermutlich eine Spezies mit „normaler“ tetraedrischer Koordinationsgeometrie an C¹ durchlaufen.

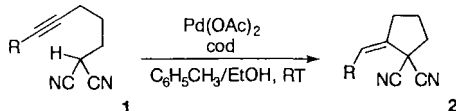


J. Schottek, G. Erker,*

R. Fröhlich 2585–2588

Stabilisierung eines C_{2v}-verzerrten Methanderivats in einem Organometallgerüst

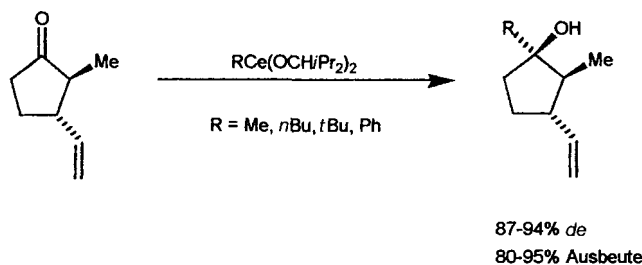
Eine [(cod)Pd⁰]-Spezies ist der Katalysator der Titelreaktion. Die ε -Alkinmalonsäurenitrile **1** cyclisieren dabei selektiv zu den (Z)-Alkyldicyclopentenen **2** in guten bis sehr guten Ausbeuten. Phosphanpalladiumkomplexe sind Alkenpalladiumverbindungen in dieser Reaktion deutlich unterlegen. cod = 1,5-Cyclooctadien.



N. Tsukada, Y. Yamamoto* ... 2588–2590

Alkenpalladiumkomplex-katalysierte intramolekulare Hydrocarbonierung von ε -Alkinmalonsäurenitrilen

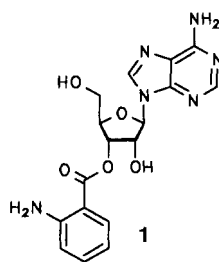
Geringe Basizität und hohe Nucleophilie sind die wichtigen Merkmale von Organocerereagentien, weshalb sie gut geeignet sind für Reaktionen mit leicht enolisierbaren Substraten. Die hier vorgestellten Organocerverbindungen addieren sich in ausgezeichneten Ausbeuten an Carbonylverbindungen, auch an besonders leicht enolisierbare Cyclopentanone (siehe unten), wobei die Diastereoselektivität mit zunehmender sterischer Hinderung des Reagens ansteigt.



C. Alcaraz, U. Groth* 2590–2592

Ligandeneffekte bei der diastereoselektiven Addition von Organocerverbindungen an Carbonylverbindungen

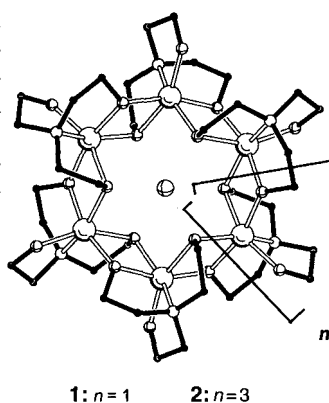
Spezifisch gebunden wird **1** an den Elongationsfaktor Tu der bakteriellen Proteinbiosynthese. Aus detaillierten NMR-Untersuchungen können die Struktur und die Bindungscharakteristika bei der molekularen Erkennung von **1**, das als Mimeticum der korrekt aminoacylierten tRNA fungiert, abgeleitet werden.



S. Limmer,* M. Vogtherr, B. Nawrot,
R. Hillenbrand, M. Sprinzl ... 2592–2596

Molekulare Erkennung eines Minimalmodells der aminoacylierten tRNA durch den Elongationsfaktor Tu der bakteriellen Proteinbiosynthese

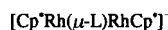
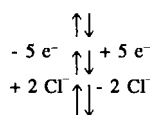
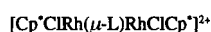
Die Art des Köders bestimmt die Beute: In einem Teich mit Triethanolamin-Liganden und Eisen(III)-Ionen gelingt es, sechs- und achtgliedrige Eisencoronate **1** bzw. **2** zu fangen, je nachdem, ob man Natrium- oder Caesiumionen als Köder verwendet. Dies ist besonders im Zusammenhang mit der Möglichkeit kombinatorischer Ansätze in der supramolekularen Chemie interessant.



R. W. Saalfrank,* I. Bernt, E. Uller,
F. Hampel 2596–2599

Templatgesteuerter Selbstaufbau sechs- und achtgliedriger Eisencoronate

Elektronenreservoir-Verhalten, die Bildung gemischtvalenter $\text{Rh}^{\text{II}}/\text{Rh}^{\text{I}}$ -Spezies und die Aufspaltung der Redoxprozesse durch „Kommunikation“ zwischen den Redoxzentren wurden bei der ersten systematischen Untersuchung zur ligandengestützten Kopplung zweier äquivalenter Redox-(ECE)-Reaktionszentren festgestellt (siehe Schema rechts; E = Elektronentransfer; C = chemischer Schritt, hier die Chloridabspaltung; $\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$; L = mehrzähliger Ligand).



W. Kaim,* R. Reinhardt,
J. Fiedler 2600–2602

Ligandengestützte Kopplung metallorganischer Reaktionszentren

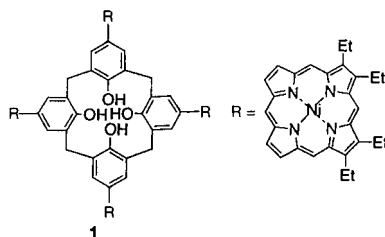
Zwei Riesenvesikel mit entgegengesetzter Ladung heften sich bei Berührung aneinander, was sich durch Phasenkontrast-Mikroskopie beobachten läßt. Eine der Vesikel platzt anschließend und umhüllt die andere als entgegengesetzt geladene Schicht (siehe schematische Darstellung unten). Dieser Vorgang läßt sich wiederholen und so zur Herstellung alternierend geladener mehrschichtiger Membranen nutzen.



F. M. Menger,*
J. S. Keiper 2602–2604

Elektrostatisch induzierte Bildung mehrschichtiger Membranen bei Riesenvesikeln

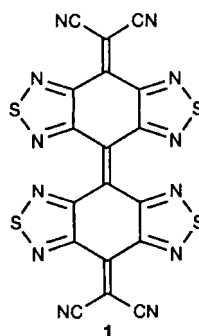
Alle vier Porphyrineinheiten auf der gleichen Seite – das ist die überraschende Konformation, die das Calixaren **1** einnimmt. Die Verbindung liegt im Kristall in einer dimeren „Zahnradstruktur“ vor, in der π -Stapelung das dominierende strukturelle Merkmal ist.



R. G. Khoury, L. Jaquinod, K. Aoyagi,
M. M. Olmstead, A. J. Fisher,
K. M. Smith* 2604–2607

Ein Calix[4]arenoporphyrin

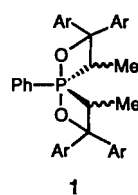
Reversibles mechano- und thermochromes Verhalten kennzeichnet die zweifach tricyclische Titelverbindung **1**. Es beruht auf den unterschiedlichen Eigenschaften der ineinander überführbaren, gefalteten und verdrehten Konformere. Trotz der starken Molekülverzerrung ließen sich wegen der starken Elektronenaffinität leitfähige Charge-Transfer-Komplexe und stabile Salze des Radikalanions isolieren.



T. Suzuki,* T. Fukushima, T. Miyashi,
T. Tsuji 2607–2609

Synthese und Strukturen des gefalteten und des verdrehten Konformers von Bis{4*H*,8*H*-4-(dicyanomethylen)benzo[1,2-*c*:4,5-*c'*]bis[1,2,5]thiadiazol-8-yliden}, einem sterisch überladenen Ethylen mit hoher Elektronenaffinität

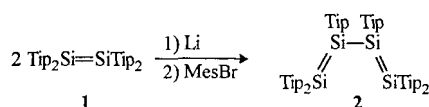
Verzerrt tetragonal-pyramidal ist die Struktur des *trans-trans*-Diastereomers des Spirophosphorans **1** im Unterschied zur verzerrt trigonal-bipyramidalen des *cis-trans*-Isomers. Diese beiden wie auch das *cis-cis*-Diastereomer sind wegen der elektronischen und sterischen Effekte der Me-Gruppen in 3- und 7-Position stabil. Bei der Thermolyse von **1** werden interessanterweise jeweils zwei Äquivalente $\text{Ar}_2\text{C}=\text{CHMe}$ freigesetzt. $\text{Ar} = 4\text{-ClC}_6\text{H}_4$.



T. Kawashima,* Rei Okazaki,
Renji Okazaki* 2609–2612

2,2,6,6-Tetrakis(4-chlorphenyl)-3,7-dimethyl-4-phenyl-1,5-dioxa-4 λ^5 -phosphaspiro[3.3]heptan: Synthese und Strukturen der drei Diastereomere sowie doppelte Olefinabsplaltung

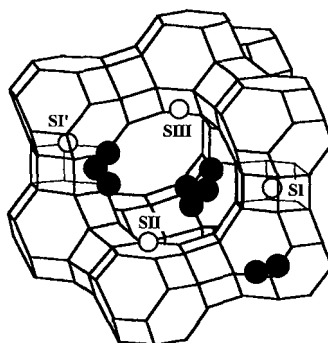
Unerwartet einfach wurde die Titelverbindung **2**, das erste Tetrasilabuta-1,3-dien, durch Lithiierung des Disilens **1**, partielle Bromierung mit einem Bromaren und intermolekulare Lithiumbromid-Abspaltung in Form rotbrauner Kristalle erhalten. Die Konjugation der beiden Si-Si-Doppelbindungen von **2** wurde anhand des Elektronenspektrums sowie röntgenstrukturanalytisch nachgewiesen. Mes = 2,4,6-Me₃C₆H₂, Tip = 2,4,6-iPr₃C₆H₂.



M. Weidenbruch,* S. Willms, W. Saak, G. Henkel 2612–2613

Hexaaryltetrasilabuta-1,3-dien: eine Verbindung mit konjugierten Si-Si-Doppelbindungen

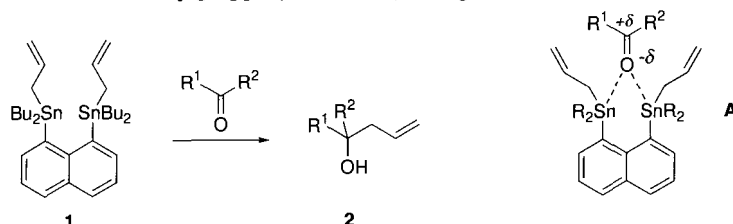
Eine Zunahme der Basizität des zeolithischen Wirts, die durch die oxidische Gastkomponente bedingt ist, bewirkte dessen Imprägnierung mit Caesiumhydroxid (Ausschnitt aus der Struktur siehe rechts; ○ Kationen, ● Gastkomponente). Die Anwendung solcher Materialien als basische Festkörperkatalysatoren könnte für die chemische Industrie interessant sein.



M. Hunger,* U. Schenk, B. Burger, J. Weitkamp 2613–2616

Synergismus zwischen Gastkomponente und Wirtgerüst im Zeolith CsNaY nach Imprägnierung mit Caesiumhydroxid

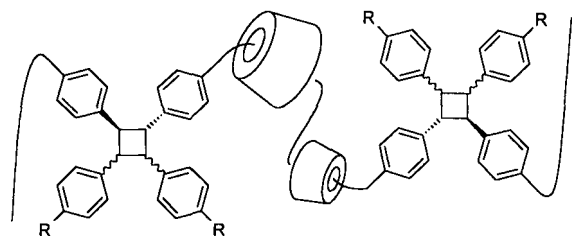
Eine große Vielfalt an Carbonylverbindungen kann mit **1** unter neutralen Bedingungen allyliert werden. Bei Dicarbonylverbindungen entstehen die Produkte **2** chemoselektiv. Die Triebkraft der Reaktion wird der latenten Lewis-Acidität zugeschrieben, die durch die Chelatbildung zwischen dem neutralen, zweizähligen Bisstannan und der Carbonylgruppe (Struktur **A**) „freigesetzt“ wird.



N. Asao, P. Liu, K. Maruoka* 2616–2618

1,8-Bis(allylstannyl)naphthalinderivate als neutrale Allylierungsreagentien: Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit als Folge einer durch Chelatisierung erzeugten Lewis-Acidität

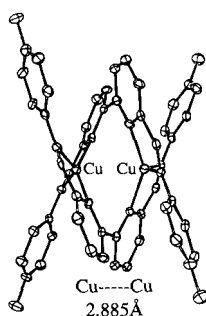
Der zusätzliche Einschluß von Stilbenmonomeren führt zu einer supramolekularen Stabilisierung kinetisch labiler, molekularer Perlenketten, die aus Cyclodextrinen mit polymeren Stilbenen erhalten werden. Dies ermöglicht die photochemische Modifizierung des Polymers unter Bildung eines Polyrotaxans mit Tetraphenylcyclobutaneinheiten (siehe unten).



W. Herrmann, M. Schneider, G. Wenz* 2618–2621

Photochemische Synthese von Polyrotaxanen aus Stilbenpolymeren und Cyclodextrinen

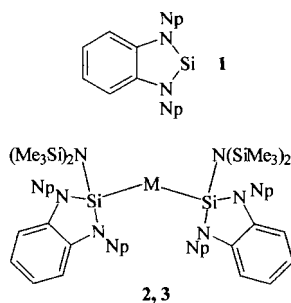
Die Isolierung einer einkernigen Schlüsselzwischenstufe und Messungen der Stabilitätskonstanten ermöglichten Einblicke in die schrittweise Bildung von Helicaten (rechts) aus Kupfer(I)-Ionen und Oligopyridinliganden. Eine positive Kooperativität bei der Kationenbindung ist keine notwendige Voraussetzung für die Helicatbildung.



R. Ziessel,* A. Harriman,* J. Suffert, M.-T. Youinou, A. De Cian, J. Fischer 2621–2624

Kupfer(I)-Helicate mit verbrückenden statt chelatisierenden Oligopyridinliganden

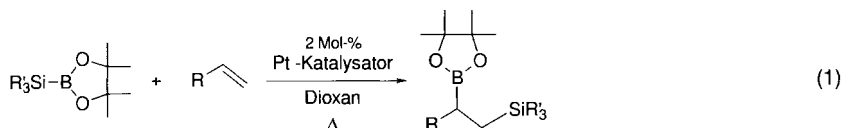
Die erste Einschiebung eines Silylens in eine M-N-Bindung wurde bei den hier vorgestellten Umsetzungen des thermisch stabilen Silylens **1**, Np = Neopentyl, mit Metall(II)-bis(silyl)amiden beobachtet. Für M = Sn und Pb wurden die Bis(silyl)metall(II)-Verbindungen **2** bzw. **3** erhalten. Für M = Ge entstand ein farbloses Azadisilagermol. Bemerkenswert ist vor allem die sehr lange Sn-Si-Bindung von 2.712(2) Å in **2**.



B. Gehrhus, P. B. Hitchcock,
M. F. Lappert* 2624–2626

Eine neuartige Silylenreaktion: Insertion
in die M-N-Bindung von $M[N(SiMe_3)_2]_2$
(M = Ge, Sn, Pb)

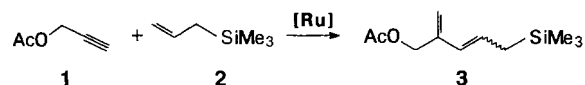
2-Boryl-1-silylalkane entstehen regioselektiv bei der hier vorgestellten Addition einer B-Si-Bindung an die C-C-Doppelbindung einfacher terminaler Alkene [Gl. (1)]. Als Katalysatoren eignen sich (Triphenylphosphan)platinkomplexe. An der B-C-Bindung ist eine Homologisierung um ein C-Atom möglich.



M. Suginome, H. Nakamura,
Y. Ito* 2627–2628

Platinkatalysierte regioselektive Silaborie-
rung von Alkenen

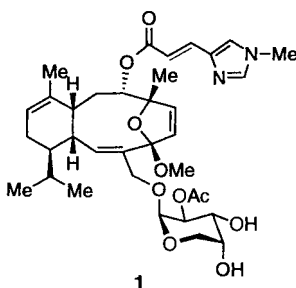
Nicht auf spezielle funktionelle Gruppen angewiesen ist eine neue Methode zur selektiven C-C-Verknüpfung von monosubstituierten Alkinen wie **1** mit Alkenen wie **2**. Diese gekreuzte In-En-Metathese verläuft zudem atomökonomisch und eröffnet einen einfachen Zugang zu interessanten Synthesebausteinen wie dem 1,3-substituierten Dien **3**.



R. Stragies, M. Schuster,
S. Blechert* 2629–2630

Eine atomökonomische gekreuzte In-En-
Metathese

Taxolähnliche Wirkung hat einer der vielversprechendsten Antitumorwirkstoffe, die in den letzten Jahren aus der Natur isoliert worden sind, Eleutherobin **1**. Die erste Totalsynthese dieser Verbindung eröffnete auch einen Weg zu zwei Derivaten, anhand derer die ersten Struktur-Wirkungs-Beziehungen innerhalb der Eleutherobin-Familie ermittelt wurden.



K. C. Nicolaou,* F. van Delft,
T. Ohshima, D. Vourloumis, J. Xu,
S. Hosokawa, J. Pfefferkorn,
S. Kim, T. Li 2630–2634

Totalsynthese von Eleutherobin

* Korrespondenzautor

Elektrochemische Stripping-Analyse · H.-J. Haase	R. Holze 2635
Grundlagen der Elektrochemie · W. Schmickler	B. Speiser 2635
Elektronische Struktur in Materialien · A. P. Sutton	T. P. Braun 2636
Introduction to glass science and technology · J. E. Shelby	U. Schubert 2637
NMR of Polymers · F. A. Bovey, P. A. Mireau	B. Blümich 2637
Chemistry of Powder Production · Y. Arai	R. Riedel 2638
Inorganic Chemistry: An Industrial and Environmental Perspective · T. W. Swaddle	S. Hasenzahl 2639

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

SERVICE

● Neue Produkte	A-159
● Stellenanzeige	A-160
● Wer? Was? Wo?	A-161
● Stichwortregister	2640
● Autorenregister und Konkordanz	2641
● Vorschau	2642

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