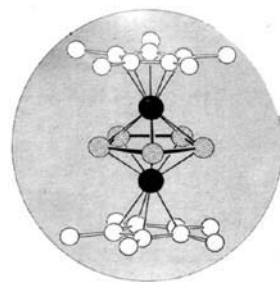


# ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben  
von der Gesellschaft  
Deutscher Chemiker

98 (1986) 4

Die Titelseite zeigt die Struktur eines Komplexes, in dem erstmals *cyclo-P<sub>5</sub>* stabilisiert werden konnte. Das planare *cyclo-P<sub>3</sub>* bildet die zentrale Scheibe eines Tripeldecker-Komplexes, den zwei Chromatome und zwei Pentamethylcyclopentadienylliganden komplettieren. Nachdem im vergangenen Jahr von der gleichen Arbeitsgruppe ein *cyclo-P<sub>6</sub>*-Komplex („Hexaphosphabenzol“) dargestellt wurde und *cyclo-P<sub>3</sub>* schon länger als Ligand bekannt ist, bleibt nur noch die Frage: Läßt sich auch *cyclo-P<sub>4</sub>* („Tetraphosphabutadien“) im Komplex stabilisieren? Mehr über den *cyclo-P<sub>5</sub>*-Komplex berichten O. J. Scherer et al. auf Seite 349 ff.



## Aufsätze

Ein faszinierender Abschnitt in der Geschichte der Organischen Chemie wird durch Beschäftigung mit *Adolf von Baeyers* Werk lebendig. Nicht nur die jetzt hundertjährige Ringspannungstheorie, sondern auch viele Erkenntnisse über Indigo, Benzol und zahlreiche andere Stoffklassen sind mit *Baeyers* Namen für immer verknüpft. Das Bild rechts zeigt den Forscher im Alter von 72 Jahren.



R. Huisgen\*

*Angew. Chem.* 98 (1986) **297** ... 311

Adolf von Baeyers wissenschaftliches Werk – ein Vermächtnis

Die Ringspannungstheorie, die *Adolf von Baeyer* vor einem Jahrhundert formulierte, ist seitdem vielfältig erweitert worden; Spannung wird heute im Sinn von Bindungslängen- und Bindungswinkelverzerrungen sowie nichtbindenden Wechselwirkungen diskutiert. Nur so ist zu verstehen, daß die hochgespannten Verbindungen Tetra-*tert*-butyltetrahedran und [1.1.1]Propellan – wenn auch aus völlig verschiedenen Gründen – stabil sind.



K. B. Wiberg\*

*Angew. Chem.* 98 (1986) **312** ... 322

Das Konzept der Spannung in der Organischen Chemie

Die entscheidende Rolle der Gegenionen in Lösungen von Makroionen und ionischen Latexteilchen wird durch eine neue Theorie herausgestellt, die das überraschende Verhalten dieser Spezies erklärt. Nach röntgenspektroskopischen Befunden sind diese Ionen in verdünnten Lösungen nahezu regelmäßig – gitterartig – geordnet. Gemessene und berechnete Abstände lassen sich durch Anziehung gleichsinnig geladener Teilchen in Anwesenheit von Gegenionen deuten.

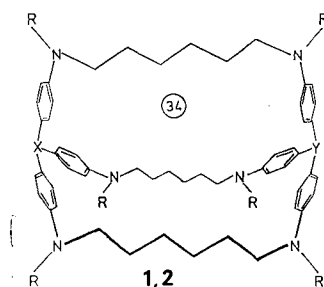
N. Ise\*

*Angew. Chem.* 98 (1986) **323** ... 334

Geordnete Bereiche in verdünnten Lösungen von ionischen Spezies durch Anziehung gleichsinnig geladener Teilchen – ein Paradigmenwechsel in der Kolloid- und Polymerchemie

## Zuschriften

**Wasserlösliche, substratselektive Großhohlraum-moleküle** sind die neuen Makrobicyclen **1**, X, Y = N, und **2**, X = N, Y = C-CH<sub>3</sub>. Da der Triphenylamin-Stickstoff elektrochemisch zum Radikalkation oxidiert werden kann, sind diese Wirtverbindungen elektrochemisch beeinflussbar („schaltbar“). Verbindungen wie **1** und **2** interessieren auch als Modelle für Redox-Enzyme.

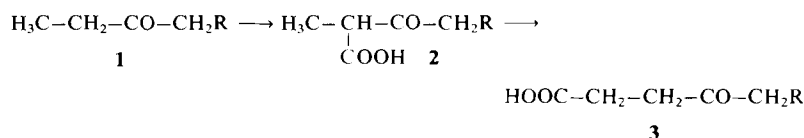


H. Schrage, J. Franke,  
F. Vögtle\*, E. Steckhan

*Angew. Chem.* 98 (1986) **335**...337

Von Triphenylamin abgeleitete bicyclische Wirthohlräume – Gastselektivität und Redox-eigenschaften

**Coenzym-A-Analoga mit -CH<sub>2</sub>- statt -S- sind Modellverbindungen**, mit denen Aufschluß über die Wirkungsweise entsprechender Enzyme zu gewinnen sein sollte. Propionyl-carba(dethia)-Coenzym A **1** wurde synthetisiert und enzymatisch zum Methylmalonat-Derivat **2** carboxyliert. Diese  $\beta$ -Ketosäure wird als erstes künstliches Substrat von einem Coenzym-B<sub>12</sub>-abhängigen Enzym umgesetzt, und zwar zur  $\gamma$ -Ketosäure **3** umgelagert.

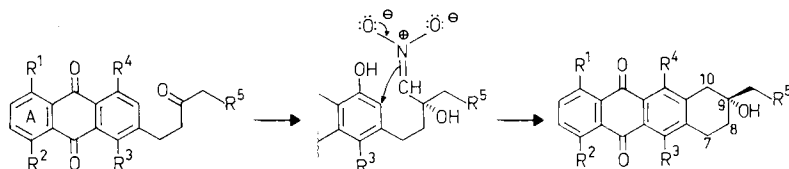


M. Michenfelder, J. Rétey\*

*Angew. Chem.* 98 (1986) **337**...338

Methylmalonyl-carba(dethia)-Coenzym-A als Substrat der Coenzym-B<sub>12</sub>-abhängigen Methylmalonyl-CoA-Mutase: Enzymatische Umlagerung einer  $\beta$ - zu einer  $\gamma$ -Ketosäure

**Nitromethan als C<sub>1</sub>-Baustein bei der Anthracyclon-Synthese** hat große Vorteile: Zusammen mit C-10 wird die 9-OH-Gruppe eingeführt (R<sup>4</sup>=OH).

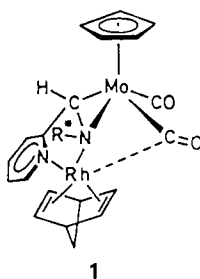


K. Krohn\*, W. Priyono

*Angew. Chem.* 98 (1986) **338**...339

Einfache Anthracyclon-Synthese durch Cyclisierung eines intermediären Hydroxynitronats

**Vier Chiralitätszentren - 2 × C, 1 × N, 1 × Mo** – sind in der Titelverbindung **1**, R\* = (R)-1-CHMePh, enthalten. **1** zeichnet sich unter anderem durch eine leicht abgewinkelte CO-Gruppe aus, die recht engen Kontakt zu Rh hat. Für den komplizierten Weg zu **1** wird eine Serie von Ringöffnungen und Epimerisierungen wahrscheinlich gemacht.

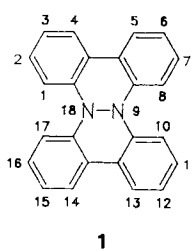


H. Brunner\*, J. Wachter,  
J. Schmidbauer, G. M. Sheldrick,  
P. G. Jones

*Angew. Chem.* 98 (1986) **339**...341

[Cp(CO)<sub>2</sub>Mo{NR\*[Rh(norbornadien)]-CH(pyridyl)}], ein Rhodium-Komplex mit einem asymmetrischen Molybdänatom im Chelatgerüst

**Die spontane Kristallisation der Enantiomere** wurde bei der Titelverbindung **1** (Raumgruppe P2<sub>1</sub>) beobachtet. Die Röntgen-Strukturanalyse zeigt an den Stickstoffatomen eine pyramidale Anordnung der Substituenten. Die hohe Racemisierungsbarriere von 27.1 kcal mol<sup>-1</sup> beruht überwiegend auf dem *gauche*-Effekt der vicinalen freien Elektronenpaare.

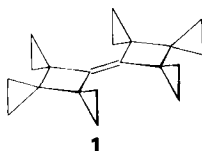


H. Fischer, C. Krieger,  
F. A. Neugebauer\*

*Angew. Chem.* 98 (1986) **341**...342

Benzo[c]benzo[3,4]cinnolino[1,2-a]cinnolin, ein chirales Hydrazin-Derivat

**Ein Rekordolefin in mehrfacher Hinsicht** ist die Titelverbindung **1**. Nicht nur die vier  $\alpha$ -, sondern auch die beiden  $\beta$ -ständigen Spirocyclopropangruppen üben eine Donorwirkung auf die Doppelbindung aus. **1** hat mit  $IP(\pi) = 7.3$  eV und einem Oxidationspotential von 0.74 V die bisher niedrigsten Werte für Monoene ohne Heteroatom-Donorsubstituenten.

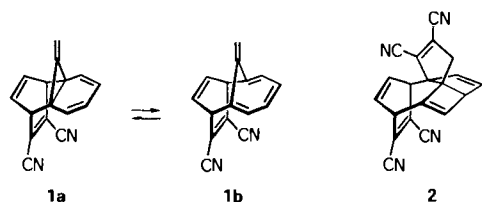


H. Wenck, A. de Meijere\*,  
F. Gerson, R. Gleiter

*Angew. Chem.* 98 (1986) **343**...344

10,10'-Bi(trispiro[2.0.2.0.2.1]decyliden):  
Ein hochnucleophiler olefinischer Kohlenwasserstoff

Eine bemerkenswerte Druckabhängigkeit zeigt die Reaktion von 11-Methylen-1,6-methano[10]annulen mit Dicyanacetylen. Bei Normaldruck erhält man das 1:1-Addukt **1a/1b**, ein fluktuierendes System, bei dem sich erstmals eine Methylenorcaradien-Heptafulven-Valenztautomerie beobachten ließ. Bei 7000 bar bildet sich das 2:1-Addukt **2** als Hauptprodukt. **2** muß trotz ungünstiger Geometrie durch [8 + 2]-Cycloaddition von Dicyanacetylen an **1b** entstanden sein.

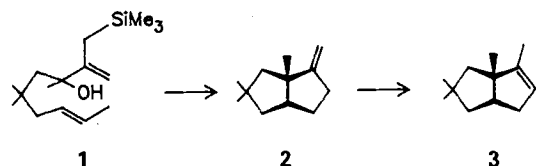


F.-G. Klärner\*, B. M. J. Dogan,  
R. Weider, D. Ginsburg, E. Vogel

*Angew. Chem.* 98 (1986) **344**...345

Organische Reaktionen unter hohem Druck: Cycloadditionen von 11-Methylen-1,6-methano[10]annulen

Eine nach der Theorie nicht vielversprechende Umwandlung erfolgreich durchzuführen gelang bei der Titelreaktion. Entscheidend war die Nutzung zweier „ $\beta$ -Effekte“;  $\beta$ -Silicium stabilisiert das intermediäre Allylkation, und zwei geminale Methylgruppen in  $\beta$ -Stellung steuern den Reaktionsverlauf. Ein Beispiel ist die Umsetzung von **1** nach **2**, aus dem säurekatalysiert **3** entsteht.

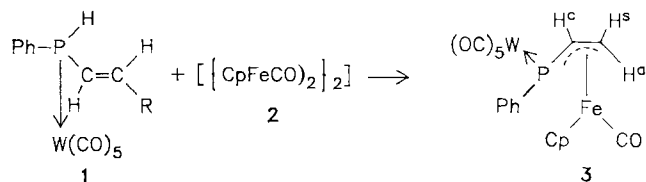


J. Ipaktschi\*, G. Lauterbach

*Angew. Chem.* 98 (1986) **346**...347

Intramolekulare Addition von 2-(trimethylsilyl)methyl-substituierten Allylkationen an Doppelbindungen – Synthese von Bicyclo[3.3.0]octan-Derivaten

Zweikernige WFe-Komplexe mit einer Phosphaallyl-Brücke lassen sich aus  $W(CO)_5$ -stabilisierten Vinylphosphanen wie **1** ( $R = H$ ) durch Umsetzung mit dem  $Fe_2$ -Komplex **2** synthetisieren. Im Produkt **3** fungiert der Brückenligand zugleich als 2e- und 3e-Donor. Die Bindungsverhältnisse wurden durch Röntgen-Strukturanalysen geklärt.

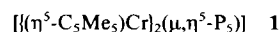


F. Mercier, J. Fischer, F. Mathey\*

*Angew. Chem.* 98 (1986) **347**...348

$\eta^3$ -1-Phosphaallylleisen-Komplexe mit zusätzlicher  $W(CO)_5$ -Koordination am Phosphor – der 1-Phosphaallylligand als 5e-Donor

Als Meilenstein für die Komplexchemie des Phosphors kann die Synthese des schwarzroten, metallisch glänzenden  $cyclo-P_5$ -Komplexes **1** angesehen werden. Angesichts der überragenden Bedeutung des Cyclopentadienylliganden in der Organometallchemie läßt auch das isovalenzelektronische  $cyclo-P_5$  allerhand erwarten. ESR-Untersuchungen weisen **1** als gemischtwertigen Komplex ( $d^4/d^5$ -System) aus, der elektrochemisch sehr leicht oxidiert und reduziert werden kann.

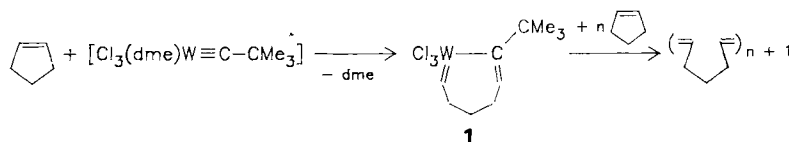


O. J. Scherer\*, J. Schwalb,  
G. Wolmershäuser, W. Kaim, R. Groß

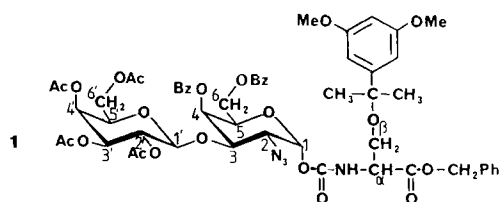
*Angew. Chem.* 98 (1986) **349**...350

$cyclo-P_5$  als Komplexligand – das Phosphor-Analogon des Cyclopentadienylliganden

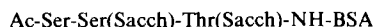
**Ein Metallacyclus, der zugleich ein Alkyl- und ein Carbenkomplex ist**, ist der aktive Katalysator bei der Metathese von Cyclopenten und 1-Octen mit  $[\text{Cl}_3(\text{dme})\text{W}\equiv\text{CCMe}_3]$  ( $\text{dme}$  = Dimethoxyethan). Aus Cyclopenten entstehen in 3 h bei 20 °C 70% Poly-1-pentenylen, wobei als zentrale Zwischenstufen Komplexe wie **1** anzunehmen sind. Die Befunde erklären vor allem den sterischen Ablauf von Metathesereaktionen.



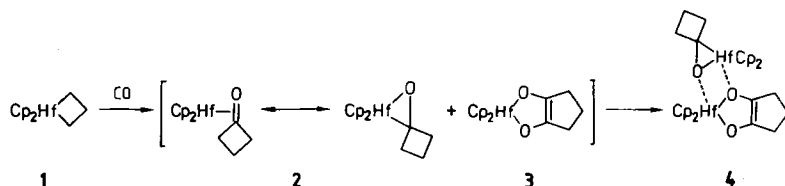
An dem **Disaccharid-Serin-Derivat 1** wird gezeigt, daß man mit der 2 D-NMR-Technik COLOC heteronucleare Weitbereichskopplungen zuordnen und damit folgende Fragen zweifelsfrei klären kann: 1. Wie sind die Zuckerreste verknüpft? 2. Ist der Zucker mit der Aminosäure wirklich über eine Urethaneinheit verbunden? 3. An welchen Positionen befinden sich die unterschiedlichen Schutzgruppen?



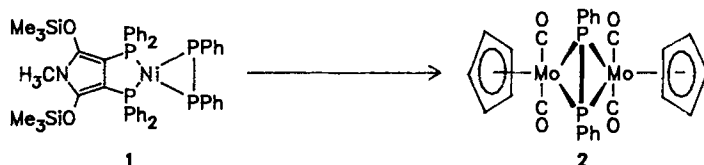
**Die Synthese von immunologisch relevanten Konjugaten aus Rinderserumalbumin (BSA) und Glycotripeptiden** mit  $\text{T}_\text{N}$ - und T-Antigenstruktur ist erstmals gelungen. In den Glycoserylserylthreoninen sind zwei Mono- ( $\text{T}_\text{N}$ ) bzw. Disaccharideinheiten (T)  $\alpha$ -glycosidisch mit Serin und Threonin verbunden; sie entsprechen dem N-terminalen Strukturelement von Glycophorin A mit M-Blutgruppencharakteristik. Die Synthese wird durch spezielle Schutzgruppentechnik erreicht (Sacch = Mono- oder Disaccharideinheit).



**Das Hafnacyclobutan 1** nimmt schon bei Normalbedingungen sehr rasch 1.5 Äquivalente CO auf, wobei als einziges Produkt in guter Ausbeute der polycyclische Komplex **4** entsteht. Er ist ein stabiles 1:1-Addukt aus  $[(\eta^2\text{-Cyclobutanon})\text{HfCp}_2]$  **2** und dem Hafnocen-Endiolatokomplex **3**, bei dessen Bildung zwei CO-Moleküle miteinander verknüpft wurden – möglicherweise über die Zwischenstufe des  $\eta^2$ -Ketonkomplexes **2**.



**Der  $\text{Mo}_2\text{P}_2$ -Bicyclobutankomplex 2** entsteht bei der Diphosphen-Übertragung vom Nickelkomplex **1** auf  $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}(\text{CO})_3]_2$ . Im Edukt ist der  $(\text{PhP})_2$ -Ligand *trans*-, im Produkt ist er *cis*-konfiguriert. Die P–P-Bindung in **2** ist 213.6 pm lang, der Mo–Mo-Abstand beträgt 418.7 pm.



K. Weiss\*

*Angew. Chem.* 98 (1986) **350**...351

Der Schrock-Carbinkomplex  $[\text{Cl}_3(\text{dme})\text{W}\equiv\text{CCMe}_3]$ , ein hochaktiver Katalysator für die Metathese von Alkenen

H. Kessler\*, W. Bermel, C. Griesinger, C. Kolar

*Angew. Chem.* 98 (1986) **352**...353

NMR-spektroskopische Konstitutionsaufklärung von Glycopeptiden mit der COLOC-Technik

H. Kunz\*, S. Birnbach

*Angew. Chem.* 98 (1986) **354**...355

Synthese von O-Glycopeptiden des tumorassoziierten  $\text{T}_\text{N}$ - und T-Antigen-Typs und deren Anknüpfung an Rinderserumalbumin

G. Erker\*, P. Czisch, R. Schlund, K. Angermund, C. Krüger

*Angew. Chem.* 98 (1986) **356**...357

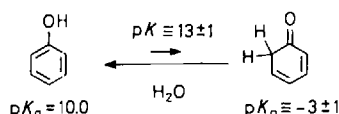
Zur reduktiven Kupplung von CO: Bildung eines 1:1-Adduktes aus  $\eta^2$ -Keton- und Endiolato-Komplex bei der Carboxylierung von Bis(cyclopentadienyl)hafnacyclobutan

D. Fenske\*, K. Merzweiler

*Angew. Chem.* 98 (1986) **357**...358

$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\text{PPh})_2]$ , ein Diphosphenkomplex mit Schmetterlingsstruktur

Die „Aromatizität“ von Phenol manifestiert sich in einer Zunahme der Enolisierungskonstante und der C-H-Aciditätskonstante von 2,4-Cyclohexadienon um mehr als 20 Größenordnungen gegenüber den entsprechenden Konstanten von Aceton. Die erste experimentelle Abschätzung dieser Größen gelang durch Kombination kinetischer Messungen mit Blitzlichtphotolyse und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie.

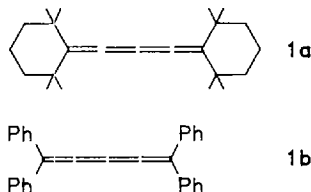


M. Capponi, I. Gut, J. Wirz\*

*Angew. Chem.* 98 (1986) **358**...359

Das Gleichgewicht Phenol  $\rightleftharpoons$  2,4-Cyclohexadienon in wäßriger Lösung

Die Anzahl  $n$  der Doppelbindungen im Cumulen-System hat einen starken Einfluß auf die Struktur: Bei Cumulen mit  $n=3$  und 5 sind die Alternanz der Bindungslängen und die Substituenteneffekte größer als bei Allenen ( $n=2$ ) und Cumulen mit  $n=4$ . Der Vergleich unterschiedlich substituierter Pentatetraene wurde jetzt durch die Strukturanalyse von **1a** und **1b** ermöglicht.

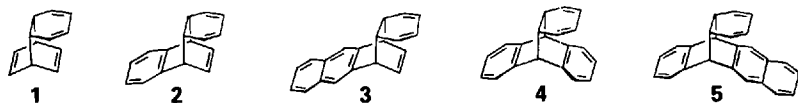


H. Irngartinger\*, W. Götzmann

*Angew. Chem.* 98 (1986) **359**...361

Strukturbestimmung von Pentatetraenen – Strukturvergleich von Cumulen

Als Synchronprozeß verläuft die Rückspaltung der Addukte 1–5. An Resonanzenergie wird dabei 11 bis 40 kcal/mol gewonnen; jeweils ca. 40% davon werden bereits in den Übergangszuständen erreicht.

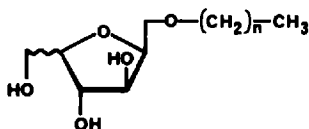


A. Bertsch, W. Grimme\*, G. Reinhardt

*Angew. Chem.* 98 (1986) **361**...362

Diels-Alder-Addukte von Benzol an Arene und ihre [4+2]-Cycloreversion

Strukturelemente von Zuckern und Fettalkoholen sind in den Titelverbindungen enthalten, die (ab  $n=6$ ) thermotrope Flüssigkristalle bilden. Dies wird durch zwei Serien mit *L*-ido- und *D*-gluco-Konfiguration belegt.  $n$  wurde zwischen 5 und 17 variiert.

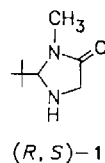


P. Köll\*, M. Oelting

*Angew. Chem.* 98 (1986) **362**...363

Flüssigkristalle auf Kohlenhydratbasis: Mesogene 1-*O*-Alkylderivate von 2,5-Anhydrohexitolen

Beide Enantiomere der Titelverbindung (*R,S*)-**1** sind durch Kristallisation mit (*S*)-(-)-Mandelsäure zu erhalten. (*R*)- und (*S*)-**1** lassen sich an N-1 benzoylieren; mit den so erhaltenen Derivaten können verzweigte und nicht verzweigte, proteinogene und nicht proteinogene (*R*)- und (*S*)-Aminosäuren hergestellt werden.

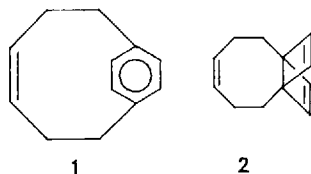


R. Fitzi, D. Seebach\*

*Angew. Chem.* 98 (1986) **363**...364

Enantiomerentrennung von (*R,S*)-2-(*tert*-Butyl)-3-methyl-4-imidazolidinon, einem chiralen Baustein für die Aminosäuresynthese

Das kleinste isolierbare Paracyclophan, die Titelverbindung **1**, wurde durch thermische Valenzisomerisierung des Dewar-Benzol-Isomers **2** erhalten.  $^1\text{H}$ -NMR- und vor allem UV-spektroskopische Eigenschaften sprechen dafür, daß bei **1** der Benzolring viel stärker aus der Ebene herausgebogen ist als bei [6]Paracyclophan.

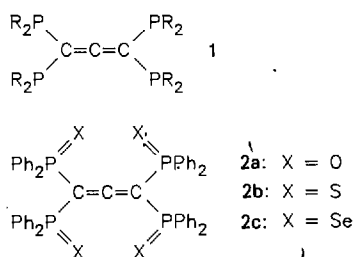


Y. Tobe\*, K. Ueda, K. Kakiuchi, Y. Odaira

*Angew. Chem.* 98 (1986) **364**...365

(*Z*)-[6]Paracycloph-3-en

In einer Eintopfreaktion konnte in 60% Ausbeute die Titelverbindung **1**, R=Ph durch Lithiierung von 1-Diphenylphosphinopropin mit *n*BuLi und nachfolgender Umsetzung mit ClPPH<sub>2</sub> erhalten werden. Das farblose, kristalline Allen **1** ist sehr reaktiv; es läßt sich beispielsweise mit Sauerstoff, Schwefel oder Selen in die Chalkogenide **2a-c** überführen.

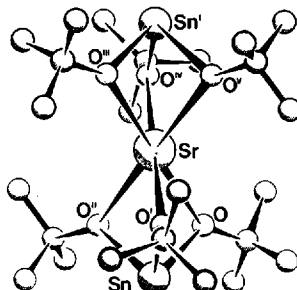


H. Schmidbaur\*, T. Pollok

*Angew. Chem.* 98 (1986) **365**...366

Tetrakis(diphenylphosphino)allen

Eine quantitative Trennung von Calcium und Strontium ermöglicht die Umsetzung von M(OrBu)<sub>2</sub> (M=Sr, Ca) mit [Sn(OrBu)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> in Benzol(!). Das Strontiumsalz geht quantitativ in Lösung, das Calciumsalz bleibt zurück. Dabei entsteht der rechts abgebildete Polycyclus, eine Molekülverbindung, die sogar in Hexan löslich ist und deren Struktur an die von SrO erinnert.

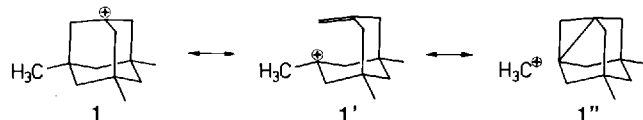


M. Veith\*, D. Käfer, V. Huch

*Angew. Chem.* 98 (1986) **367**...368

Strontium- und Bariumalkoxostannate(II) - Moleküle mit S<sub>6</sub>-Symmetrie

Daß Hyperkonjugation extreme Stabilisierung bewirken kann, beweist die erste Röntgen-Strukturanalyse eines aliphatischen Carbokations. Bis jetzt wurden nur durch  $\pi$ -Elektronensysteme oder durch Heteroatome stabilisierte Carbokationen untersucht. Die Bindungslängenunterschiede am 3,5,7-Trimethyladamantyl-Kation **1** von 0.18(2) Å sind stärker als bei Verbindungen mit den größten anomeren Effekten. **1'** beschreibt deshalb die Struktur dieses Kations am besten.

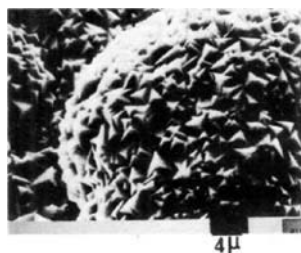


T. Laube\*

*Angew. Chem.* 98 (1986) **368**...369

Erste Kristallstrukturanalyse eines aliphatischen Carbokations - Stabilisierung des 3,5,7-Trimethyl-1-adamantyl-Kations durch C-C-Hyperkonjugation

Bei der raschen thermischen Zersetzung von GeI<sub>2</sub> - einer für den chemischen Transport von Germanium wichtigen Reaktion - bildet sich das metastabile Subiodid Ge<sub>4,06</sub>I, ein Halbleiter mit Clathratstruktur. Das Clathratgerüst wird aus Ge und I<sup>3+</sup> aufgebaut; in den Kavernen sind I<sup>-</sup>-Ionen eingeschlossen: [Ge<sub>46-8/3</sub>I<sub>8/3</sub>]<sub>8</sub>. Ge<sub>4,06</sub>I bildet dendritenartig verwachsene Würfel wie das Bild rechts zeigt.



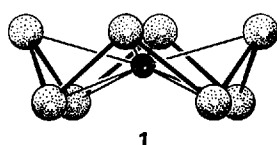
R. Nesper, J. Curda, H.-G. von Schnering\*

*Angew. Chem.* 98 (1986) **369**...370

Ge<sub>4,06</sub>I, ein unerwartetes Germaniumsubiodid - ein Tetragermanioiodonium(III)-iodid mit Clathratstruktur [Ge<sub>46-x</sub>I<sub>x</sub>]<sub>8</sub>, x=8/3

Lösungen von Mischkristallen Rb<sub>3</sub>[P<sub>7-x</sub>As<sub>x</sub>] in Ethylendiamin enthalten, wie <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch demonstriert werden konnte, fast die komplette Serie der P<sub>7-x</sub>As<sub>x</sub>-Heptaheteronortricyclen-Anionen; lediglich [PAs<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> ließ sich nicht sicher nachweisen. [P<sub>6</sub>As]<sup>3-</sup> und [P<sub>5</sub>As<sub>2</sub>]<sup>3-</sup> werden bevorzugt gebildet, nicht jedoch [P<sub>4</sub>As<sub>3</sub>]<sup>3-</sup> wie nach dem Konzept der topologischen Ladungsstabilisierung zu erwarten war. Austauschreaktionen finden ganz überraschend nicht statt.

Durch Irrtum zum Erfolg: Zuviel Rubidium bei der Synthese von Rb<sub>3</sub>As<sub>7</sub> in einem Niobrohr ergab als überraschendes Produkt einen Komplex mit dem Anion [NbAs<sub>8</sub>]<sup>3-</sup> **1**. Dies ist der erste Fall, daß ein Octacyclus als  $\eta^8$ -Ligand ein Metallatom in seinem Zentrum einschließt. Mit Rb<sup>+</sup> bildeten sich eindimensionale Ketten  $\infty$ [Rb[NbAs<sub>8</sub>]]<sup>2-</sup>, obwohl bei der Kristallisation die starken Komplexbildner 2,2,2-crypt und Ethylendiamin zugegen waren.



W. Höhle, H.-G. von Schnering\*

*Angew. Chem.* 98 (1986) **370**...372

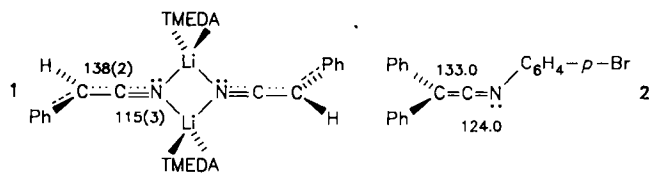
Valenztautomerie der Heptaheteronortricyclene [P<sub>7-x</sub>As<sub>x</sub>]<sup>3-</sup>

H.-G. von Schnering\*, J. Wolf, D. Weber, R. Ramirez, T. Meyer

*Angew. Chem.* 98 (1986) **372**...373

[NbAs<sub>8</sub>]<sup>3-</sup>, ein neuartiger Komplextyp und eine unerwartete eindimensionale Kettenstruktur  $\infty$ [Rb[NbAs<sub>8</sub>]]<sup>2-</sup>

**Kein Carbanion  $\text{PhCH}^--\text{C}\equiv\text{N}$ , sondern eher ein „Keteniminat“  $\text{PhCH}=\text{C}=\ddot{\text{N}}^-$ :** ist in der Titelverbindung **1**  $\cdot \text{C}_6\text{H}_6$  enthalten. Die Bindungslängen in der CCN-Gruppe weichen erheblich von denen in Ketenimininen wie **2** ab. Zum Vergleich: Enolate haben praktisch dieselben Bindungslängen wie Enolether. Dieser Unterschied ist auf die andersartige Stabilisierung einer negativen Ladung durch Nitrile und Carbonylverbindungen zurückzuführen.

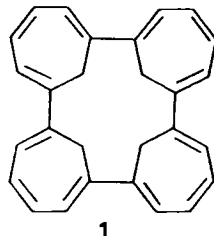


G. Boche\*, M. Marsch, K. Harms

*Angew. Chem.* 98 (1986) **373**...374

[( $\alpha$ -Cyanbenzylolithium·Tetramethylethylendiamin)<sub>2</sub>·Benzol]: Röntgen-Strukturanalyse eines  $\alpha$ -Nitril-„Carbanions“

**Das [24]Annulen **1** mit vier  $\text{CH}_2$ -Brücken** entsteht überraschend bei der zweistufigen metallorganischen Titelreaktion. Die Schlüsselzwischenstufe ist ein bismethanoüberbrücktes Nickelacyclotridecahexaen mit zwei  $\text{PMe}_3$ -Liganden. Unter Einwirkung von  $\text{PMe}_3$  bildet sich daraus durch reduktive Eliminierung das Endprodukt **1**.

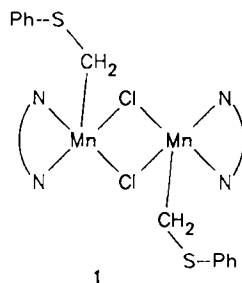


R. Mynott, R. Neidlein\*, H. Schwager, G. Wilke\*

*Angew. Chem.* 98 (1986) **374**...376

Nickel-induzierte Cyclotetramerisierung von Cyclopropabenzol zu 1,6:7,12:13,18:19,24-Tetrakis-methano[24]annulen

**Die Koordinationszahl 5, zwei  $\text{Mn}-\text{C}-\sigma$ -Bindungen und zwei harte Donorliganden** charakterisieren den Organomangan(II)-Komplex **1**. Er ist durch Reaktion von  $[\text{MnCl}_2(\text{thf})_2]$  mit Phenylthiomethylithium zugänglich und bei Raumtemperatur stabil (Röntgen-Strukturanalyse). Mit Benzaldehyd setzt sich **1** wie ein typisches Grignard-Reagens um.



E. M. Meyer, C. Floriani\*

*Angew. Chem.* 98 (1986) **376**...377

Ein  $\alpha$ -funktionalisiertes Organomangan(II)-Derivat, ein zweikerniger Mangan(II)-Komplex mit einem  $\sigma$ -gebundenen  $\alpha$ -Thioalkyl-Liganden

\* Korrespondenzautor

## Neue Bücher

### The Chemist's English

R. Schoenfeld

### Electroorganic Chemistry as a New Tool in Organic Synthesis

T. Shono

### Electroorganic Syntheses, Part I: Oxidations

T. Torii

### Dictionary of Organometallic Compounds

J. Buckingham

### Chemistry and Chemical Taxonomy of the Rutales

P. G. Waterman, M. F. Grondon

D. I. Loewus

*Angew. Chem.* 98 (1986) **377**

E. Steckhan

*Angew. Chem.* 98 (1986) **378**

E. Steckhan

*Angew. Chem.* 98 (1986) **378**

G. Erker

*Angew. Chem.* 98 (1986) **379**

F. Bohlmann

*Angew. Chem.* 98 (1986) **380**

Englische Fassungen aller Beiträge dieses Heftes erscheinen in der April-Ausgabe der Zeitschrift "ANGEWANDTE CHEMIE *International Edition in English*". Entsprechende Seitenzahlen können einer Konkordanz entnommen werden, die im Mai-Heft der deutschen Ausgabe abgedruckt ist.

**In den nächsten Heften werden unter anderem folgende Aufsätze erscheinen:**

M. Karpf

Organische Synthese bei hohen Temperaturen: Gasphasen-Strömungsthermolyse

B. O. Marinder

Die pentagonale Säule und der  $\text{ReO}_3$ -Strukturtyp

W. von Philipsborn et al.

$^{15}\text{N}$ -NMR-Spektroskopie – Neue Methoden und Anwendungen

R. Kniep

Orthophosphate im Dreistoffsystem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{P}_2\text{O}_5$ - $\text{H}_2\text{O}$

G. Seipke et al.

Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC) von Proteinen

J. K. Stille

Die Palladium-katalysierte Kupplungsreaktion organischer Elektrophile mit Organozinn-Verbindungen

J. F. Stoddart et al.

Koordination in zweiter Sphäre – eine neuartige Rolle für Rezeptormoleküle

# ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben  
von der Gesellschaft  
Deutscher Chemiker

**Kuratorium:**

J. Thesing, K. Decker, H. Dörfel, H. Harnisch,  
H. Paulsen, C. Rüchardt, H. Rudolph, H. Schmidbaur,  
H. G. von Schnering, D. Seebach, G. Tölg, G. Wegner,  
A. Weiss, E.-L. Winnacker

**Redaktion:**

P. Gölitz, G. Kruse mit E. Schweikart  
Pappelallee 3, D-6940 Weinheim  
Tel. (06201) 602315  
Telex 465516 vchwh d, Telefax (06201) 602328

**Verlag und Anzeigenabteilung:**

VCH Verlagsgesellschaft mbH  
Postfach 1260/1280, D-6940 Weinheim  
Tel. (06201) 602-0  
Telex 465516 vchwh d, Telefax (06201) 602328

**Erscheinungsweise:** Monatlich.

**Bestellungen** richten Sie bitte an Ihre Buchhandlung oder unmittelbar an den Verlag.

**Adressenänderungen und Reklamationen** teilen Sie bitte, je nach Weg, auf dem Sie die Zeitschrift beziehen, Ihrer Buchhandlung oder dem Verlag umgehend mit.

**Buchbesprechungen:** Die Redaktion behält sich bei der Besprechung von Büchern, die unverlangt zur Rezension eingehen, eine Auswahl vor. Nicht rezensierte Bücher werden nicht zurückgesandt.

**Bezugspreise:**

Jahresbezugspreis . . . . . DM 520.00  
Einzelheft . . . . . DM 48.00

Für Mitglieder der Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh):  
Institutionelle Mitglieder . . . . . DM 365.00  
Ordentliche persönliche Mitglieder . . . . . DM 232.00  
Studentische Mitglieder . . . . . DM 94.00

In allen Preisen ist die gesetzliche Mehrwertsteuer enthalten. Versandkosten werden zuzüglich berechnet.

GDCh-Mitglieder können die Zeitschrift nur direkt vom Verlag beziehen.

**Lieferung:** Im Gebiet der Bundesrepublik Deutschland durch Postzeitungsvertrieb oder durch den Sortimentsbuchhandel, nach dem Ausland direkt unter Kreuzband oder ebenfalls durch den Sortimentsbuchhandel. Lieferung erfolgt auf Rechnung und Gefahr des Empfängers. Gerichtsstand und Erfüllungsort: Weinheim.

**Abbestellungen** sind nur zum Ende eines Kalenderjahres möglich und müssen spätestens 3 Monate vor diesem Termin beim Verlag eingegangen sein.

**For the USA and Canada:** Published monthly by VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, Federal Republic of Germany. Airfreighted and mailed by Publications Expediting Inc., 200 Meacham Avenue, Elmont NY 11003. Second-class postage paid at Jamaica NY 11431. Annual subscription price: US \$ 299.00 including postage and handling charges; reduced rate for individual members of the American Chemical Society on request. Subscribers should place their orders through VCH Publishers, Inc., 303 N.W. 12th Avenue, Deerfield Beach FL 33442-1705; Telex 5101011 04 VCHPUB; Phone (305) 428-5566. - Printed in the Federal Republic of Germany.  
**U.S. Postmaster:** Send address changes to VCH Publishers, Inc., 303 N.W. 12th Avenue, Deerfield Beach FL 33442-1705.