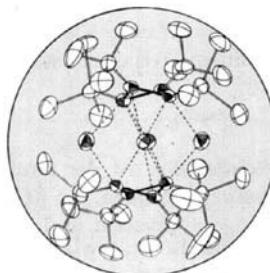


# ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben  
von der Gesellschaft  
Deutscher Chemiker

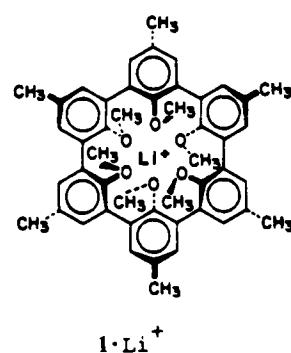
98 (1986) 12

Die Titelseite zeigt die röntgenographisch bestimmte Sandwichstruktur des dimeren 1,3-Diboratacyclobutadiens  $\text{Li}_2[(\text{iBuB})_2(\text{Me}_3\text{SiC})_2]$  (ohne H-Atome). Auffällig ist die zwischen den beiden Vierringen angeordnete  $\text{Li}_4$ -Schicht; damit repräsentiert diese interessante Organoborverbindung zugleich einen neuen Strukturtyp bei Organolithiumverbindungen. Eine detaillierte Diskussion der Struktur, NMR-spektroskopisch gestützte Aussagen zur Ladungsverteilung im cyclischen Dianion und Reaktionen des Diboratacyclobutadiens finden sich im Beitrag von A. Berndt et al. auf S. 1123f.



## Aufsätze

In der Wirt-Gast-Chemie sind zwei Prinzipien von zentraler Bedeutung: 1. Präorganisation: Der Wirt muß komplexierungsgerecht geordnete Bindungsstellen enthalten, die dem Lösungsmittel fehlen. 2. Komplementarität: Die komplexierenden Partner müssen elektronisch und sterisch zueinander passen. In Kenntnis dieser Prinzipien sind spezifische Wirtmoleküle für jedes Alkalimetall-Ion synthetisiert worden; die Freien Bindungsentiergien betragen mindestens  $18 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  (bei  $1 \cdot \text{Li}^+$  mehr als  $23 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ).



D. J. Cram\*

Angew. Chem. 98 (1986) 1041 ... 1060

Präorganisation - von Solventien zu Sphäranden

Auch die Luft, die wir zum Atmen brauchen, hat ihre Kehrseite: Normales Attribut des aeroben Lebens ist die strukturelle Schädigung einer Vielzahl von Verbindungen - DNA, Proteinen, Kohlenhydraten, Lipiden - durch reaktive Sauerstoffspezies wie  $\text{O}_2^\bullet$ ,  $\text{O}^\bullet\bullet$ ,  $\text{HO}_2^\bullet$ ,  $\text{HO}^\bullet$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_2^{2\bullet}$  und  ${}^1\text{O}_2$ . Viele biologische Vorgänge wie Entzündung, Carcinogenese, Alterungsprozesse und Strahlenschädigung werden durch diese Spezies vermittelt und beeinflußt. Zur Verteidigung haben biologische Systeme enzymatische und nichtenzymatische Antioxidanssysteme entwickelt. Erkenntnisse auf diesem Gebiet geben neue Impulse für die biochemische Pharmakologie und Toxikologie sowie für die Strahlenbiochemie.

H. Sies\*

Angew. Chem. 98 (1986) 1061 ... 1075

Biochemie des oxidativen Stress

**Die Überschrift dieses Beitrags ist ein Programm:** Bis heute kennt man die photooxidative Addition, die Photoaggregation, die photoreduktive Eliminierung und die Photofragmentierung; die meisten dieser Reaktionen wurden nur mit elektronisch angeregten Metallatomen beobachtet. Diese Art der Photochemie hat zu neuartigen ligandenfreien Insertionsprodukten des Typs  $\text{CH}_3\text{MH}$  und  $\text{MH}_2$  sowie zu Fragmenten wie  $\text{CH}_3\text{M}$  und  $\text{MH}$  geführt. Die Untersuchungen liefern eine Fülle von Informationen über Strukturen, Elektronenzustände, Reaktivität und Selektivität und helfen, die Faktoren zu erkennen, von denen die chemischen Reaktionen dieser Spezies gelenkt werden. Außerdem haben die Reaktionen Modellcharakter für kompliziertere Umsetzungen in Lösung, auf Trägern und auf Oberflächen.

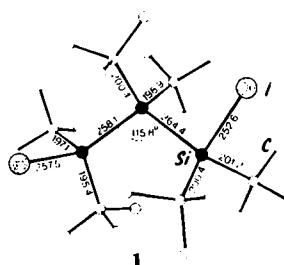
G. A. Ozin\*, J. G. McCaffrey,  
J. M. Parnis

Angew. Chem. 98 (1986) 1076 ... 1089

## Photochemie von Übergangsmetallatomen; Reaktionen mit molekularem Wasserstoff und mit Methan in Tieftemperatur-Matrizes

## Zuschriften

Die große sterische Belastung im Trisilan 1 zeigt sich in den sehr stark gedehnten Si-Si-, Si-C- und Si-I-Bindungen sowie in den großen Si-Si-Si- und Si-C-C-Bindungswinkeln. Eine lineare Korrelation zwischen der mittleren Anzahl sperriger Substituenten pro Si-Atom und der Länge der Si-Si-Bindung ermöglicht eine Klassifizierung von Substituenten nach ihrem sterischen Einfluß.

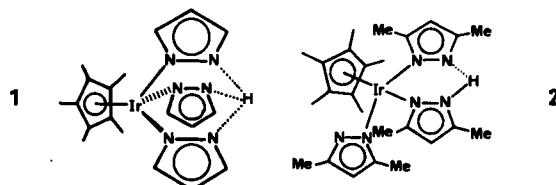


M. Weidenbruch\*, B. Flintjer,  
K. Peters, H. G. von Schnerring\*

Angew. Chem. 98 (1986) 1090 ... 1091

**Hexa-*tert*-butyl-1,3-diiodtrisilan, ein Molekül mit zwei benachbarten, sehr langen Si-Si-Bindungen**

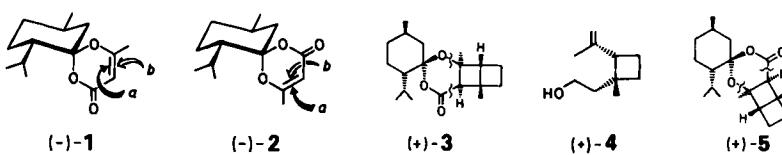
Beträchtlich ist der strukturelle Einfluß von Methylsubstituenten im Pyrazol(pz)-Liganden von  $[(C_5Me_5)_2Ir(pz)_3H]$ -Komplexen. Während in 1 alle drei Ringe äquivalent und an einer intramolekularen Prototropic beteiligt sind, gilt dies in 2 nur für zwei Ringe. Dies zeigt sich z. B. in der größeren Basizität des dritten Pyrazolrings in 2.



D. Carmona, L. A. Oro\*, M. P. Lamata,  
J. Elguero\*, M. del C. Apreda,  
C. Foces-Foces, F. H. Cano\*

*Angew. Chem.* 98 (1986) 1091 ... 1093

Die gezielte Synthese beider Enantiomere mit demselben, gut verfügbaren chiralen Hilfsstoff  $(-)$ -Menthon ist durch die  $\alpha$ -selektive Addition von Olefinen an die spirocyclischen Enone  $(-)$ -1 und  $(-)$ -2 möglich.  $(+)$ -3 lässt sich in  $(+)$ -Grandisol  $(+)$ -4 und  $(+)$ -5 in  $(-)$ -Grandisol umwandeln.

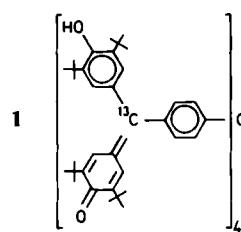


M. Demuth\*, A. Palomer,  
H.-D. Sluma, A. K. Dey,  
C. Krüger, Y.-H. Tsay

Angew. Chem. 98 (1986) 1093...1095

## Asymmetrische Photocycloadditionen mit optisch reinen, spirocyclischen Enonen. Einfache Synthese von (+)- und (-)-Grandisol

**K<sup>13</sup>CN** als <sup>13</sup>C-Lieferant wurde in der stark verbesserten Synthese des Tetrakisgalvinols 1 eingesetzt. Der Quintettzustand des Tetra- radikals von 1 wird durch die gemessenen <sup>13</sup>C-Hyperfeinkopplungsparameter sowie durch die Multiplizität des EPR-Spektrums eindeutig bestätigt.

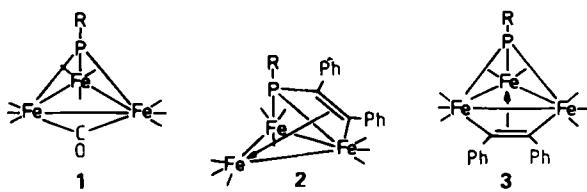


M. Grimm, B. Kirste, H. Kurreck\*

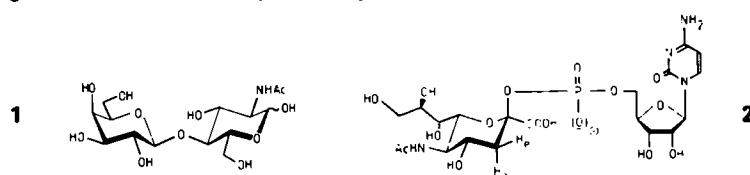
Angew. Chem. 98 (1986) 1095...1099

### <sup>13</sup>C-ENDOR-Untersuchung eines organischen Tetraradikals im Quintettzustand; Synthese eines vierfach <sup>13</sup>C-markierten Tetrakisgalvinols

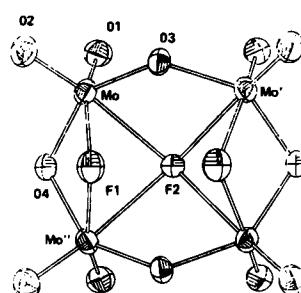
**Sehr ähnliche Energien von PC-, PFe-, CFe- und FeFe-Bindungen in Clustern** werden durch die Bildung der Verbindungen **2** und **3** aus **1** und PhCCPh nahegelegt. Durch weitere Umsetzungen von **2** und **3** kommt eine in der Clusterchemie kaum jemals so vollständig beobachtete geschlossene Folge von Gerüstumlagerungen zustande.



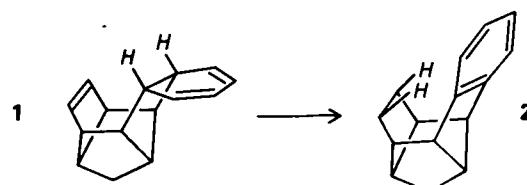
Durch eine **Kaskade von enzymatischen Reaktionen** gelingt die Synthese der vor allem als Rezeptor für Proteine und als Immunabsorbens interessierenden, häufig endständig an Glycoproteine gebundenen Titelverbindung. Die im letzten Schritt unter Abspaltung des Phosphorsäurerests zu verknüpfenden Moleküle **1** und **2** können vollständig mit an funktionalisiertem Kieselgel immobilisierten Enzymen hergestellt werden.



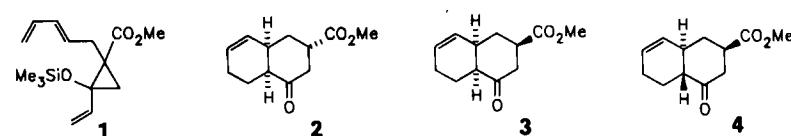
Eine **quadratische Pyramide aus vier Mo- und einem F-Atom** entsteht durch die ungewöhnliche Verknüpfung im Polyanion  $[\text{Mo}_4\text{O}_{12}\text{F}_3]^{3-}$ , in dem jedes Mo-Atom von vier O- und zwei F-Atomen verzerrt oktaedrisch umgeben ist: Je zwei Oktaeder bilden ein flächenverknüpftes Doppeloktaeder. Diese wiederum sind über zwei Kanten zum tetrameren Anion verbunden.



Die **intramolekulare Wanderung zweier H-Atome** von einer Ethan- zu einer Ethyleneinheit wurde bisher meistens bei Verbindungen mit Isodringerüst beobachtet. Eines der seltenen anderen Beispiele ist die Reaktion **1**  $\rightarrow$  **2** (Blitzpyrolyse bei  $400^\circ\text{C}$ ).



Aus dem **maskierten Vinylketon 1** können je nach Aufarbeitungsbedingungen die Octalone **2**, **3** oder **4** isoliert werden. Die Octalon-Einheit ist ein Strukturelement von Terpenen, Compactin und Mevinolin.



K. Knoll, G. Huttner\*,  
L. Zsolnai, O. Orama

Angew. Chem. 98 (1986) **1099**...1100

Gerüstumlagerungen an Clustern: Zur Reaktion von  $[(t\text{BuP})\text{Fe}_3(\text{CO})_{10}]$  mit Diphenylacetylen

J. Thiem\*, W. Treder

Angew. Chem. 98 (1986) **1100**...1101

Synthese des Trisaccharids Neu-5-Ac $\alpha$ (2 $\rightarrow$ 6)Gal- $\beta$ (1 $\rightarrow$ 4)GlcNAc mit immobilisierten Enzymen

N. Buchholz, R. Mattes\*

Angew. Chem. 98 (1986) **1101**...1102

$(\text{Me}_4\text{N})_3[\text{Mo}_4\text{O}_{12}\text{F}_3] \cdot 0.8 \text{ H}_2\text{O}$ , ein Salz mit einem neuartigen Fluoroxy-Polyanion

T. J. Chow\*, M.-F. Ding

Angew. Chem. 98 (1986) **1102**...1104

Dyotrope Wasserstoffverschiebung in Pentacyclo[7.6.0.0<sup>2,13</sup>.0<sup>3,8</sup>.0<sup>10,14</sup>]pentadeca-4,6,11-trien

R. Zschiesche, E. L. Grimm,  
H.-U. Reißig

Angew. Chem. 98 (1986) **1104**...1105

Intramolekulare Diels-Alder-Reaktionen mit 2-Trimethylsiloxy-2-vinylcyclopropancarbonsäureestern als Schlüsselbausteinen

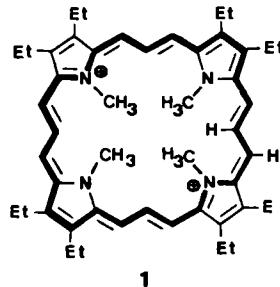
Der Lithiumionenleiter mit der höchsten bekannten Leitfähigkeit bei Raumtemperatur ist die Titelverbindung. Zu ihren weiteren Besonderheiten zählt ihre überraschende Beständigkeit gegen Lithium. Diese Eigenschaften lassen sich anhand der Kristallstruktur verstehen. Somit handelt es sich um einen vielversprechenden Festkörperelektrolyten für Lithiumbatterien mit hoher Energiedichte.

W. Weppner, W. Welzel,  
R. Kniep, A. Rabenau\*

Angew. Chem. 98 (1986) 1105 ... 1107

Schnelle Ionenleitung in LiI·4 Methanol:  $[\text{Li}(\text{CH}_3\text{OH})_4]^+ \text{I}^-$

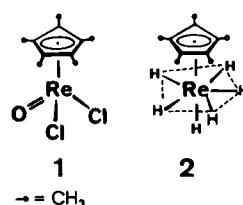
Ein Molekül der Superlative ist das [26]Porphyrin 1· $2\text{CF}_3\text{COO}^-$ . Formal entsteht es durch Einschieben von vier Vinyleinheiten in den Porphyrinring. Die Differenz der  $\delta$ -Werte der inneren und äußeren Protonen steigt bei 1· $2\text{CF}_3\text{COO}^-$  auf den enormen Wert von 25.3 ppm! Zum Vergleich: Bei [18]Annulen sind es 12.1 ppm. Bemerkenswert sind auch der extrem große  $\epsilon$ -Wert von über 900000 und die „biomimetische“ Synthese aus einem Monopyrrol.



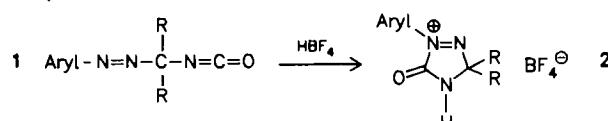
Koordination an der Außenseite von Cyclophanen nicht  $\eta^6$  sondern  $\eta^2$  oder  $\eta^2/\eta^3$  wurde in den Komplexen 1 bzw. 2 der Münzmetalle  $\text{Cu}^+$  bzw.  $\text{Ag}^+$  gefunden. In beiden Komplexen verbrücken die Metallzentren jeweils zwei Cyclophan-Moleküle. Doch durch die unterschiedliche Koordination des Gegenions resultieren in 1 schraubenförmige Ketten, in 2 dagegen Schichten. Verbindung 1 verfärbt sich an Luft und wird elektrisch leitend.



Das neuartige metallorganische Polyhydrid 2, formal ein  $\text{Re}^{VII}$ -Derivat, entsteht überraschend bei der Umsetzung des  $\text{Re}^V$ -Komplexes 1 mit  $\text{LiAlH}_4$  und anschließender vorsichtiger Methanolyse. 2 hat bei Raumtemperatur in Lösung eine fluktuierende Struktur; bei tiefen Temperaturen liegt eine starre, pentagonal-bipyramidale Geometrie vor.



Cyclische Diaziumsalze 2 bilden sich quantitativ bei Einwirkung starker Protonensäuren auf Verbindungen 1 mit  $-\text{N}=\text{N}-\text{C}-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ -Teilstruktur. Auffallend an 2,  $\text{R} = \text{Me}$ ,  $\text{Aryl} = \text{Ph}$ , sind die sehr lange CN-Bindung zwischen CO- und Diazengruppe, die sehr kurze CO-Bindung und der kleine Winkel zwischen Fünfring und Phenylgruppe (nur 17°).



H. Schmidbaur\*, W. Bublak, B. Huber, G. Reber, G. Müller

Angew. Chem. 98 (1986) 1108 ... 1109

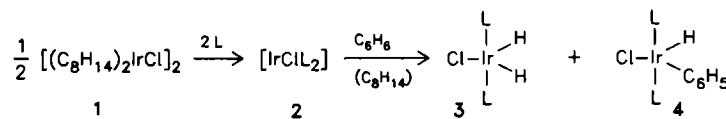
Koordinationspolymere Paracyclophan-Komplexe von Kupfer und Silber

W. A. Herrmann\*, J. Okuda

Angew. Chem. 98 (1986) 1109 ... 1111

Hexahydrido(pentamethylcyclopentadienyl)rhenium,  $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{ReH}_6]$

Die intermolekulare C-H-Aktivierung von Benzol gelingt mit dem bei Raumtemperatur stabilen Komplex 2; ein „heißes“, kurzlebiges Teilchen  $[\text{ML}_n]$  ist nicht erforderlich. Die Hydrido(phenyl)-Verbindung 4, die neben 3 als Hauptprodukt aus 2 und Benzol entsteht, hat trigonal-bipyramidale Struktur. 4 reagiert mit  $\text{H}_2$  bereits bei 25°C spontan zu 3 und Benzol ( $\text{L} = \text{P}i\text{Pr}_3$ ).



H. Gstach\*, P. Seil, J. G. Schantl, A. Gieren, T. Hübner, J. Wu

Angew. Chem. 98 (1986) 1111 ... 1112

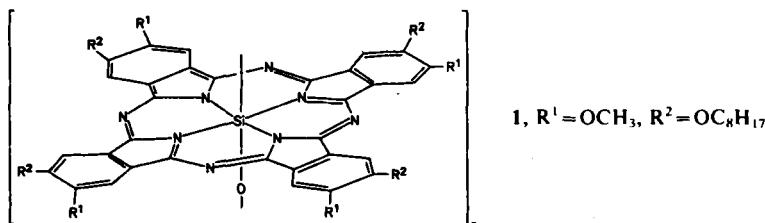
Durch Protonierung stabilisierte Valenzisomere von Verbindungen mit geminaler Aryldiazen- und Isocyanatfunktion

H. Werner\*, A. Höhn, M. Dzallas

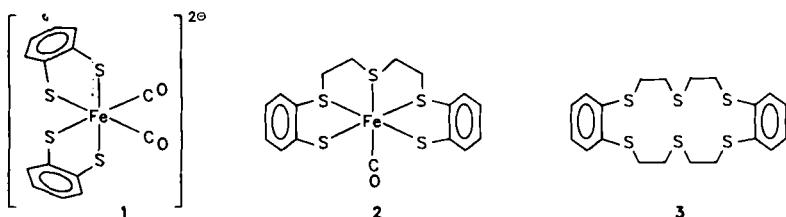
Angew. Chem. 98 (1986) 1112 ... 1114

Thermisch induzierte C-H-Aktivierung mit einem 14-Elektronen-Komplex: Synthese und Molekülstruktur von  $[\text{IrHCl}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$

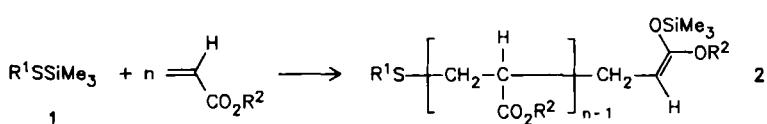
Eine neue Klasse nichtamphiphiler Verbindungen zur Erzeugung ultradünner Schichten (<2 nm) sind die Titelverbindungen **1**. Mit ihnen gelingt es, die Orientierung der Moleküle in der Ebene der monomolekularen Schichten durch äußere Parameter vorzugeben. Dies ist eine wichtige Voraussetzung zur Anwendung solcher Systeme als optische und elektrooptische Komponenten in der Dünnschichttechnik.



Synthesen von mittleren und großen Ringen mit Metallen als Templat-Zentren sind für Carbocyclen sowie O-, N- und andere Heterocyclen gut untersucht. Relativ wenig ist dagegen über derartige Synthesen für cyclische Polythioether bekannt, die potentiell starke Liganden für viele Übergangsmetalle sind. Die Titelverbindung **3** läßt sich in 55% Ausbeute aus **1** und dem Thioether  $S(C_2H_4Br)_2$  über **2** herstellen. **2** reagiert mit dem Thioether zum Eisenkomplex von **3**. Die Synthese gelingt auch im Eintopfverfahren.



„Lebende“ Polyacrylsäureester **2** mit enger Molmassenverteilung lassen sich mit einem neuen Initiatorsystem erhalten. Vorteilhaft für diesen technisch vielversprechenden Prozeß ist die Kombination des Alkylthiosilans **1**,  $R^1 = CH_2CH_2OSiMe_3$ , mit einem Katalysator wie  $ZnI_2$  in Toluol ( $R^2 = z.B. nBu$ ).



E. Orthmann, G. Wegner\*

Angew. Chem. 98 (1986) **1114** ... 1115

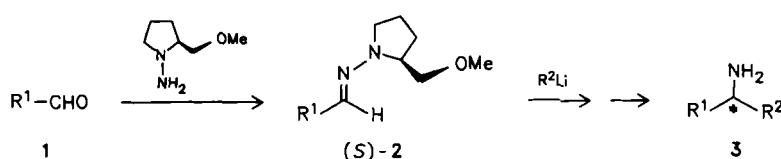
Herstellung ultradünner Schichten mit molekular kontrolliertem Aufbau aus polymeren Phthalocyaninen mit der Langmuir-Blodgett-Technik

D. Sellmann\*, P. Frank

Angew. Chem. 98 (1986) **1115** ... 1116

Ein einfacher Weg zu 2,3,11,12-Dibenzo-1,4,7,10,13,16-hexathia-2,11-cyclooctadecadien (Hexathiodibenzo[18]krone-6)

Optisch aktive primäre Amine (*R*)- oder (*S*)-**3** mit  $\alpha$ -Chiralitätszentrum sind aus den Aldehyden **1** über die SAMP-Hydrazone (*S*)-**2** erhältlich. Addition von  $R^2Li$  und nachfolgende N-N-Spaltung führen in guten Gesamtausbeuten enantioselektiv ( $ee = 81-94\%$ ) zu (*R*)- oder (*S*)-**3**.



M. T. Reetz\*, R. Ostarek, K.-E. Piejko, D. Arlt, B. Bömer

Angew. Chem. 98 (1986) **1116** ... 1118

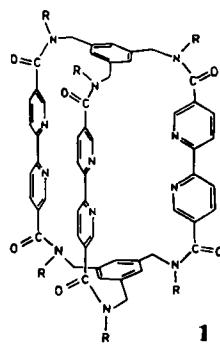
Gruppentransfer-Polymerisation von Acrylsäureestern mit Alkylthio- oder Arylthiosilanen als Initiatoren

D. Enders\*, H. Schubert, C. Nübling

Angew. Chem. 98 (1986) **1118** ... 1119

Enantioselektive Synthese von  $\alpha$ -substituierten primären Aminen durch nucleophile Addition an SAMP-Hydrazone von Aldehyden

**Annähernd oktaedrische Koordination von Kationen** gelingt mit dem neuartigen Liganden **1**. Paradebeispiel für einen solchen Komplex ist **1·Fe<sup>2+</sup>**; seine rote Farbe ist so intensiv, daß sie zur colorimetrischen Fe<sup>2+</sup>-Bestimmung nützlich erscheint. Fe<sup>3+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> und Cu<sup>+</sup> ergeben dagegen farblose Lösungen. Konkurrenzexperimente zeigen, daß **1·Fe<sup>2+</sup>** weit stabiler ist als das offenkettige Analogon. So vermag EDTA selbst in 1000fachem Überschuß das Eisen aus **1·Fe<sup>2+</sup>** nicht freizusetzen (R = Benzyl).

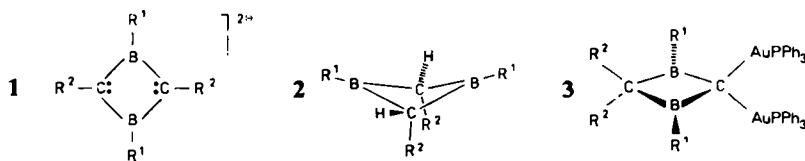


S. Grammenudi, F. Vögtle\*

Angew. Chem. 98 (1986) 1119 ... 1121

Große Molekülhohlräume für kleine Ionen - doppelte Verbrückung dreier Bipyridin-Einheiten

**Edukt geometrisch deutlich verschiedener 1,3-Diboretane ist das Dianion 1**, das zum gefalteten Diboretan **2** und zum praktisch planaren Diboretan **3** umgesetzt wurde. Der kleine Abstand zwischen den beiden Au-Atomen in **3** spricht für eine Au-Au-Wechselwirkung (R<sup>1</sup> = NiPr<sub>2</sub>, R<sup>2</sup> = SiMe<sub>3</sub>).

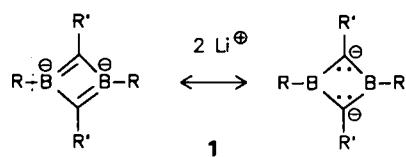


P. Hornbach, M. Hildenbrand, H. Pritzkow, W. Siebert\*

Angew. Chem. 98 (1986) 1121 ... 1123

Ein gefaltetes und ein planares 1,3-Diboretan

**Synthese, Ladungsverteilung und Reaktionen** von **1**, dem bisher einfachsten metallorganischen Cyclobutadien, werden beschrieben. NMR-spektroskopische Befunde unterstreichen die Bedeutung der beiden Grenzstrukturen für die Beschreibung der Elektronenverteilung (R = C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, R' = Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

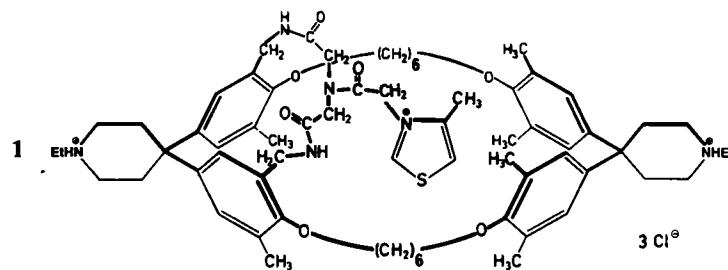


G. Schmidt, G. Baum, W. Massa, A. Berndt\*

Angew. Chem. 98 (1986) 1123 ... 1124

Ein 1,3-Diboratacyclobutadien und sein Dimer, eine Sandwichverbindung mit Li<sub>4</sub>-Schicht

**Der Makrobicyclus 1 als Modell für Thiaminpyrophosphat** zeichnet sich durch eine sehr hohe katalytische Aktivität bei der Benzoinkondensation aus. Dies ist auf den Hohlraum in **1** zurückzuführen, der zur Komplexbildung zweier Benzaldehyd-Moleküle ausreicht.

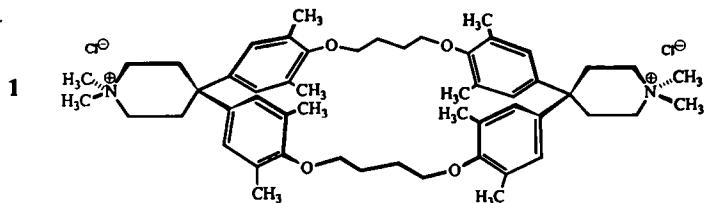


H.-D. Lutter, F. Diederich\*

Angew. Chem. 98 (1986) 1125 ... 1127

Synthese eines makrobicyclischen Thiazolium-Wirts und supramolekulare Katalyse der Benzoinkondensation

**Die spezifische Komplexbildung in biologischen Systemen** beruht wesentlich auf Elektron-Donor-Acceptor-Wechselwirkungen, deren Bedeutung im Modellsystem aus dem Wirtmolekül **1** und 2,6-disubstituierten Naphthalinen quantitativ nachgewiesen wurde: Das elektronenreiche **1** komplexiert Naphthalin-Derivate mit zwei Acceptor-Substituenten am besten.

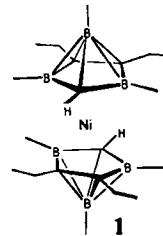


S. B. Ferguson, F. Diederich\*

Angew. Chem. 98 (1986) 1127 ... 1129

Elektron-Donor-Acceptor-Wechselwirkungen in Wirt-Gast-Komplexen in organischen Lösungsmitteln

Eine Sandwichverbindung mit dem zu  $C_5H_5$  isolobalen *nido*-2,3,5-Tricarbahexaboranyl-Liganden ist das paramagnetische **1**, das aus Tris(ethen)nickel und 2,3-Dihydro-1,3-diborol entsteht. Die Verwandtschaft mit Nickelocen zeigt sich unter anderem im elektrochemischen Verhalten von **1** und im ESR-Spektrum von  $1^{10}$ .

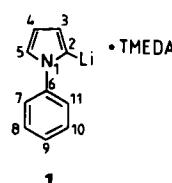


J. Zwecker, H. Pritzkow,  
U. Zenneck, W. Siebert\*

Angew. Chem. 98 (1986) 1129...1130

Bis( $\eta^5$ -2,3,5-tricarbahexaboranyl)nickel,  
ein Nickelocen-Analogon

Durch Aktivierung räumlich benachbarter H-Atome beeinflusst der Li-Substituent einer Monolithiumverbindung die Position der Zweitlithierung. Aus der Kristallstruktur und aus Kreuzsignalen im  $^6Li$ - $^1H$ -2D-HOESY-Spektrum von **1** ergaben sich drei kurze Li-H-Abstände. Tatsächlich wird das H-Atom mit dem kleinsten Abstand (H11) bei der Umsetzung mit  $nBuLi$  durch Li ersetzt.

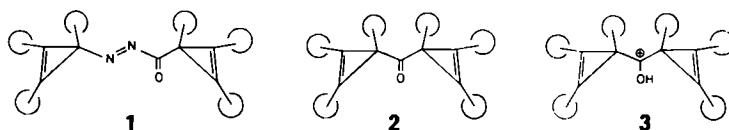


W. Bauer, G. Müller, R. Pi,  
P. von R. Schleyer\*

Angew. Chem. 98 (1986) 1130...1132

2-Lithio-1-phenylpyrrol: Röntgen-Strukturanalyse und  $^6Li$ - $^1H$ -2D-heteronukleare Overhauser-NMR-Spektroskopie (2D-HOESY)

Durch Tieftemperaturphotolyse in einer organischen Matrix wurde das Acyl-diimid **1** in das Dicycloprenylketon **2** umgewandelt. Die NMR-Spektren von protoniertem **2** sind temperaturabhängig: Im  $^1H$ -NMR-Spektrum tritt dreimal Koaleszenz auf, bis schließlich ein einziges Signal für alle *tert*-Butylgruppen bleibt. Als Übergangszustand der zugrundeliegenden Umlagerungen ist **3** wahrscheinlich.

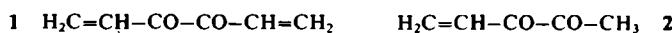


G. Maier\*, I. Bauer, D. Born, H.-O. Kalinowski

Angew. Chem. 98 (1986) 1132...1134

Tandem-Karussell-Umlagerung eines protonierten Dicycloprenylketons

Die beiden einfachsten ungesättigten Glyoxale **1** und **2** konnten durch Gasphasenpyrolyse erhalten werden, und zwar aus 5-Norbornen-2-yl-CO-CO-R, R = 5-Norbornen-2-yl bzw. Me. Für die beiden gelben Dione **1** und **2** wird aus den UV- und PE-Spektren eine Vorzugskonformation abgeleitet, in der die Carbonylgruppen – im Gegensatz zu denen in Benzil – nahezu antiperiplanar angeordnet sind.

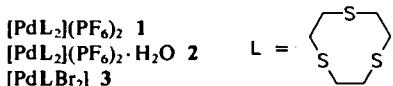


R. Kramme, H.-D. Martin\*,  
B. Mayer, R. Weimann

Angew. Chem. 98 (1986) 1134...1136

Divinylglyoxal und Methylvinylglyoxal

Der für oktaedrische Koordination konformativ ideal geeignete Ligand **L** zwingt in den diamagnetischen Komplexen **1** (grün) und **2** (blau) auch  $Pd^{II}$  diese Koordinationsgeometrie auf und wirkt in **3** (orange-braun) ebenfalls als dreizähniger Ligand. In allen drei Fällen sind jedoch die axialen Pd-S-Bindungen deutlich länger als die äquatorialen.

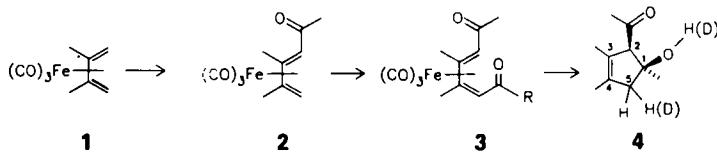


K. Wieghardt\*, H.-J. Küppers,  
E. Raabe, C. Krüger

Angew. Chem. 98 (1986) 1136...1138

Schwache Pd...S-Wechselwirkungen in Palladium(II)-Komplexen mit 1,4,7-Tri-thiocyclononan als Ligand

Daß eisenkomplexierte Diene nur einmal acyliert werden können, ist widerlegt. So läßt sich der Dimethylbutadienkomplex **1** stufenweise durch zwei Friedel-Crafts-Acylierungen über **2** zu **3** umsetzen. Durch reduzierende Photolyse kann **3** ( $R = Me$ ) in das Cyclopentenol **4** umgewandelt werden.



M. Franck-Neumann\*, M. Sedrati,  
M. Mokhi

Angew. Chem. 98 (1986) 1138...1139

2,4-Dien-1,6-dione und 2-Acy1-3-cyclopenten-1-ole durch doppelte Friedel-Crafts-Acylierung von Tricarbonyl-(dien)eisen-Komplexen

\* Korrespondenzautor

## Neue Bücher

**The Poisonous Cloud,  
Chemical Warfare in the First World War**  
L. F. Haber

F. Cramer  
*Angew. Chem.* 98 (1986) **1140**

## Neue Geräte und Chemikalien A 352

## Bezugsquellen A 359

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

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

- K. Kleinermanns, J. Wolfrum  
Laser in der Chemie - wo stehen wir heute?
- S. J. Danishefsky  
Totalsynthesen der höheren Monosaccharide
- M. Braun  
Stereoselektive Aldolreaktionen mit  $\alpha$ -unsubstituierten chiralen Enolaten
- M. Veith  
Ungesättigte Moleküle mit Hauptgruppenmetallen

# 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,  
Al. Weiss, E.-L. Winnacker

#### Redaktion:

P. Gölitz, G. Kruse, E. Weber 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 (Preise für 1987 in Klammern):

Jahresbezugspreis . . . . .	DM 520.00 (630.00)
Einzelheft . . . . .	DM 48.00 ( 58.00)
Für Mitglieder der Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh):	
Institutionelle Mitglieder . . . . .	DM 365.00 (440.00)
Ordentliche persönliche Mitglieder . . . . .	DM 232.00 (250.00)
Studentische Mitglieder . . . . .	DM 94.00 ( 98.00)

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 (1987: \$ 339.00) 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 5101011104 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.