

ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

104 (1992) 10

Das Titelbild zeigt ein Portrait August Wilhelm von Hofmanns von Heinrich von Angeli aus dem Jahr 1890. Das Bild entstand im Auftrag der deutschen Farbenfabrikanten für die Nationalgalerie und wurde von Heinrich Caro am 7. Juli 1890 übergeben. Derartige Portraitaufträge standen einer Ordensverleihung im Rang kaum nach und bedurften der Zustimmung des Kaisers. Der Wiener Künstler, der dank seiner Meisterschaft im vornehmen Arrangement und blendenden Kostümwerk zu den meistgefragten Bildnismalern des Wiener, Londoner, St. Petersburger und auch Berliner Hofes gehörte, hat hier zugunsten der Monumentalität, ja des Hohepriesterlichen auf die üblichen Attribute der Gelehrsamkeit (Schreibpult, Bücher) verzichtet, wie sie sowohl Angelis Vorstudie zum Hofmann-Bildnis (einst im Besitz der Deutschen Chemischen Gesellschaft; vgl. die Abbildung in *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1942**, 75A, vor S. 147) als auch die Mehrzahl der für die Nationalgalerie gemalten Portraits von Berliner Wissenschaftlern aufweisen.



Aufsätze

Vor 125 Jahren, am 11. November 1867, hat sich die Deutsche Chemische Gesellschaft zu Berlin konstituiert. Von ihren Gründern dazu bestimmt, reine und angewandte Chemie zusammenzuführen, um eine neue Qualität der Zusammenarbeit von Hochschulforschung und chemischer Industrie zu erreichen, sollte die Gesellschaft rasch zum wichtigsten Forum der deutschen und darüber hinaus der europäischen Chemie werden. Ihr Programm trug die Handschrift eines einzigen Mannes: die ihres Gründungspräsidenten August Wilhelm Hofmann, der vor 100 Jahren starb. Leben und Zeit dieses großen Chemikers, der mit Recht auch als der Vater der Synthesechemie bezeichnet werden kann, werden – fesselnd! – beschrieben.

C. Meinel*

Angew. Chem. **1992**, 104, **1293**...1309

August Wilhelm Hofmann –
„Regierender Oberchemiker“

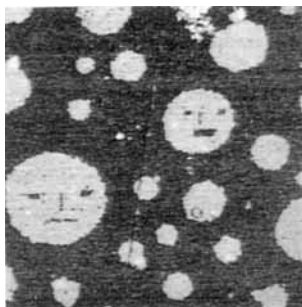
Wie identifiziert man $1.18 \cdot 10^{29}$ ^{71}Ge -Atome unter 1.037×10^{29} ^{71}Ga -Atomen? Diese Frage mußte bei der Entwicklung von GALLEX beantwortet werden, dem Experiment, mit dem die energiearmen Sonnenneutrinos nachgewiesen werden sollen. Denn in den 30.3 Tonnen natürlichen Galliums, die bei GALLEX eingesetzt sind, werden durch den Einfang von Sonnenneutrinos pro Tag $1.18 \cdot 10^{29}$ ^{71}Ga -Atome umgewandelt, die wiederum mit einer Halbwertszeit von 11.4 Tagen zerfallen. Dies bedeutet, daß nach vier Wochen ca. sechzehn ^{71}Ge -Atome vorhanden sind, die möglichst quantitativ abgetrennt, konzentriert und in ein Zählrohr überführt werden müssen. Welche Lösungswege beschritten und welche ersten Ergebnisse über den Sonnenneutrinofluß und die Neutrinomasse erhalten wurden, schildert dieser Beitrag.

E. Henrich, K. H. Ebert*

Angew. Chem. **1992**, 104, **1310**...1324

Die Chemie von GALLEX – Messung
von Sonnenneutrinos mit einem radiochemischen Galliumdetektor

Objekte mit nie gekannter Behutsamkeit abzutasten und damit Oberflächenstrukturen mit atomarer und molekularer Auflösung abzubilden, dies ist durch Rastertunnel- und Kraftmikroskopie möglich und hat dazu geführt, daß diese Techniken in vielen Bereichen der Physik, Chemie und Biologie Einzug gehalten haben. Neben der Betrachtung und Charakterisierung von Oberflächen sind auch gezielte Oberflächenmodifikationen – und damit weitere Anwendungen – möglich, wie das Bild rechts (kreisförmige Kohlenwasserstoffdomänen auf einer Fluorkohlenwasserstoff-Monoschicht) zeigt. Die Gesichter sind nicht natürlichen Ursprungs, sondern das Ergebnis von Manipulationen mit der Kraftmikroskop-Prüfspitze.



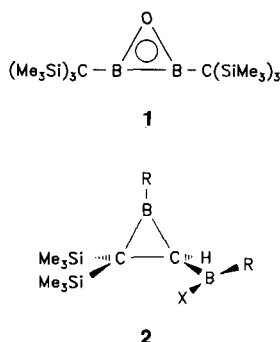
J. Frommer*

Angew. Chem. **1992**, *104*, **1325**...1357

Rastertunnel- und Kraftmikroskopie in der Organischen Chemie

Highlights

Dreiringverbindungen mit schwereren Hauptgruppenelementen und allen möglichen Elementkombinationen können mittlerweile hergestellt werden. Die Isolobalanalogie zwischen C^+ und B macht vor allem auch borhaltige Dreiringe für Theoretiker und Synthesechemiker gleichermaßen interessant. Mit der Synthese des Oxadiborirans **1** und der Borirane **2** durch Paetzold et al. (*Angew. Chem.* **102**, **1992**, 1071) bzw. Berndt et al. (siehe auch Zuschrift auf S. 1417) scheint nun die Synthese eines Diborirans, eines B_2C -Dreiringes, für den ein planar umgebenes Kohlenstoffatom postuliert wird, in greifbare Nähe gerückt. R = *t*Bu und 2,3,5,6-Me₄C₆H, X = N(SiMe₃)₂ bzw. Cl, Me.

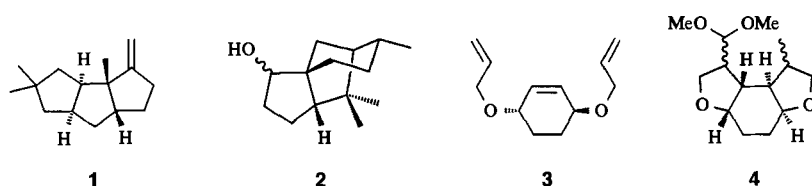


H. Grützmacher*

Angew. Chem. **1992**, *104*, **1358**...1360

Borhaltige Dreiringverbindungen

Aus monocyclischen Vorläufern in einem Schritt komplexe polycyclische Molekülgerüste aufzubauen – also ganze Reaktionskaskaden auszulösen und gezielt zu beenden, dies gelingt auch in Radikalreaktionen. Die selektive Knüpfung von C-C-Bindungen mit Radikalen ist längst zu einer brauchbaren Synthesemethode geworden, wie die Darstellung von beispielsweise **1** (Hirsuten) und **2** (Cedranerüst) zeigt. In allen Fällen wurde dabei die Cyclisierung durch Bu₃SnH/Azobis(isobutyronitril) eingeleitet. Hanessian et al. konnten nun diese Methode um eine leistungsfähige Variante bereichern, indem sie Diene und Triene mit in situ erzeugtem Me₃SnH cyclisierten und die C-Sn-Bindung anschließend oxidativ spalteten (**3** → **4**).



H. M. R. Hoffmann*

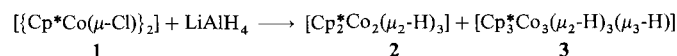
Angew. Chem. **1992**, *104*, **1361**...1363

Kaskaden-Cyclisierungen

For the USA and Canada: ANGEWANDTE CHEMIE (ISSN 0044-8249) is published monthly by VCH Publishers, Inc., 303 N.W. 12th Avenue, Deerfield Beach FL 33442-1788; Telefax (305) 428-8201; Telephone (305) 428-5566 or (800) 422-8824. Second-class postage paid at Deerfield Beach FL 33441. Annual subscription price: US\$ 555.00/581.00 (air mail) including postage and handling charges. Rate for individuals whose institution already subscribes, who are retired or self-employed consultants: \$ 165.00/190.00 (air mail). — Printed in the Federal Republic of Germany.

U.S. POSTMASTER: Send address changes to ANGEWANDTE CHEMIE, c/o VCH Publishers, Inc., 303 N.W. 12th Avenue, Deerfield Beach FL 33442-1788.

Große Aufmerksamkeit fand vor Jahresfrist die vermeintliche Synthese des Cobaltkomplexes [Cp*Co=CoCp*] (siehe *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1145). Bei der damals beschriebenen Verbindung handelt es sich in Wirklichkeit um das gemischtvalente Cobalthydrid **2**. Die Reaktion des zweikernigen Cobaltkomplexes **1** mit LiAlH₄ liefert zwei paramagnetische Cobaltkomplexe (**2** und **3**), die durch Kristallstrukturanalysen, spektroskopische Methoden sowie durch Protonierung und Carbonylierung vollständig charakterisiert wurden. Siehe dazu auch das Corrigendum auf S. 1422.

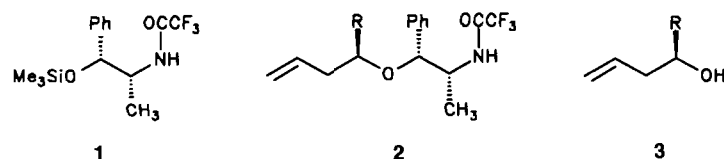


J. L. Kersten, A. L. Rheingold, K. H. Theopold*, C. P. Casey, R. A. Widenhoefer, C. E. C. A. Hop

Angew. Chem. **1992**, *104*, **1364**...1366

„[Cp*Co=CoCp*]“ ist ein Hydrid

Mit sehr hohen Selektivitäten (de > 99%) werden die Homoallylether **2** gebildet, setzt man aliphatische Aldehyde mit **1**, dem Trimethylsilylether von *N*-Tri-fluoracetylornpseudoeophedrin, (chiraler Induktor) und Allylsilan um. Die reduktive Spaltung der Ether **2** mit Na in flüssigem NH₃ liefert interessante Synthesebausteine, die Homoallylkohole **3**, enantiomerenrein. Verwendet man aromatische Aldehyde oder Ether anderer Aminoalkohole, sinken die Selektivitäten und Ausbeuten zum Teil sehr stark.

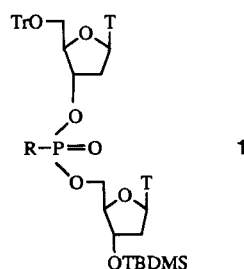


L. F. Tietze*, A. Dölle, K. Schiemann

Angew. Chem. **1992**, *104*, **1366**...1367

Diastereoselektive Addition von Allylsilanen an Aldehyde zur Synthese von enantiomerenreinen Homoallylkoholen

Ein bestimmtes Phosphonatdiastereomer bevorzugt zu erhalten und damit die Stereochemie am P-Atom gezielt zu beeinflussen, dies gelang erstmals bei der Synthese der 3',5'-verknüpften Phosphonate **1** durch geeignete Wahl der Substituenten am P-Atom. Auch 3',3'- und 5',5'-verknüpfte Phosphonate werden leicht erhalten, setzt man das Phosphonylierungsreagens RPOCl₂ nacheinander mit zwei geschützten Nucleosiden um und oxidiert anschließend mit *t*BuOOH. R = *i*Pr, Benzyl, (S)-(+)-Methylbutyl; T = Thyridyl, Tr = Trityl.

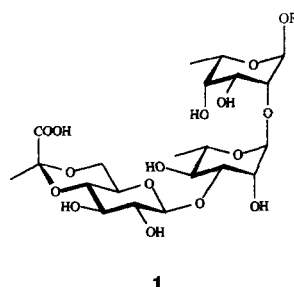


W. Samstag, J. W. Engels*

Angew. Chem. **1992**, *104*, **1367**...1369

Stereoselektive Synthese phosphatmodifizierter DNA-Bausteine

Immunodominante, Pyruvatacetal-haltige Kohlenhydratstrukturen finden sich häufig als serogruppenspezifischer Bestandteil in bakteriellen Zellmembranen und Kapselpolysacchariden. Erstmals gelang nun die effiziente Synthese eines komplexen, „pyruvilierten“ Oligosaccharids (**1**), das, auf einfache Weise an ein Trägerprotein (R = (CH₂)₅NH-BSA, BSA = Rinderserumalbumin) gebunden, als Neoantigen direkt für diagnostische Zwecke oder auch zur Herstellung spezifischer Antikörper verwendet werden kann.

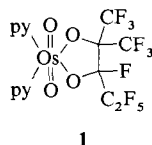


T. Ziegler*

Angew. Chem. **1992**, *104*, **1369**...1371

Synthese des speziesspezifischen *Mycobacterium-avium*(Sero var 21)-Trisaccharids zur Herstellung eines Neoglycoproteins für immunologische Studien

Eine verbreitete Auffassung muß revidiert werden. Trotz der großen Bedeutung der OsO_4 -katalysierten *cis*-Hydroxylierung von Olefinen wurde diese Methode nicht auf fluoriierte Olefine übertragen, da man meinte, daß elektronenarme Olefine nicht mit OsO_4 reagieren. Doch selbst perfluorierte Olefine werden unter üblichen Bedingungen quantitativ und meist rasch zu Osmatestern wie **1** umgesetzt. Bei deren Hydrolyse können vicinale *cis*-Di-ole, Ketone oder 1,2-Diketone erhalten werden.

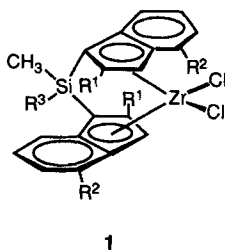


W. A. Herrmann*, S. J. Eder, W. Scherer

Angew. Chem. **1992**, *104*, **1371**...1373

Katalytische Oxidation teil- und vollfluorierter Olefine mit Osmiumtetroxid

Als Durchbruch hinsichtlich der technischen Anwendbarkeit von Zirconocenkatalysatoren in der isotaktischen Propylenpolymerisation dürfen die Komplexe **1** gelten. Die höchste Polypropylenmolmasse, die beste Isotaktizität und die größte Aktivität werden für $\text{R}^1 = \text{R}^3 = \text{CH}_3$, $\text{R}^2 = i\text{-C}_3\text{H}_7$ erreicht. Hydriert man den aromatischen Sechsring in **1**, so sinken die Aktivität und die erhaltenen Molmassen stark.

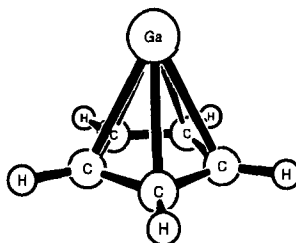


W. Spaleck*, M. Antberg, J. Rohrmann, A. Winter, B. Bachmann, P. Kiprof, J. Behm, W. A. Herrmann*

Angew. Chem. **1992**, *104*, **1373**...1376

Hochmolekulares Polypropylen durch maßgeschneiderte Zirconocenkatalysatoren

Monomer und C_5 -symmetrisch ist $[\text{GaCp}]$, die letzte Cyclopentadienylverbindung eines Elements der dritten Hauptgruppe in der Oxidationsstufe I, deren Synthese noch ausstanden hat. Dies belegen sowohl die spektroskopischen Befunde als auch die Ergebnisse anspruchsvoller ab-initio-Rechnungen (Bild rechts) für die aus GaCl und $[\text{MgCp}_2]$ erhaltene Verbindung.

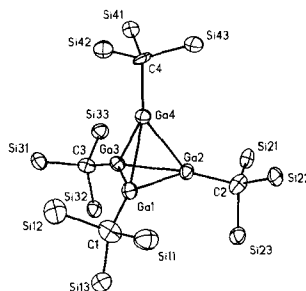


D. Loos, H. Schnöckel*, J. Gauss*, U. Schneider

Angew. Chem. **1992**, *104*, **1376**...1378

$[\text{Ga}(\text{C}_5\text{H}_5)]$: Synthese, Identifizierung und ab-initio-Untersuchungen

Die ungewöhnliche Oxidationszahl I und ein M_4 -Tetraeder im Festkörper kennzeichnen $\text{Tris}(\text{trimethylsilyl})\text{methylgallium}$, das Disproportionierungsprodukt der Umsetzung von $\text{Ga}_2\text{Br}_4 \cdot 2\text{Dioxan}$ mit solvensfreiem $\text{LiC}(\text{SiMe}_3)_3$. Während im Massenspektrum nur die monomere Formeleinheit nachweisbar ist, liegen im Festkörper Tetramere vor (siehe rechts).

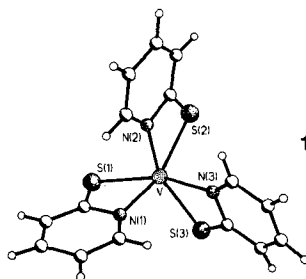


W. Uhl*, W. Hiller, M. Layh, W. Schwarz

Angew. Chem. **1992**, *104*, **1378**...1380

$[\text{Ga}_4\{\text{C}(\text{SiMe}_3)_3\}_4]$ mit tetraedrischem Ga_4 -Gerüst

Die Schwefel- und Stickstoffatome der Pyridinthiolatoliganden bilden die verzerrt oktaedrische Umgebung des Zentralatoms im Vanadium(II)-Komplex $[\text{V}(\text{SNC}_5\text{H}_4)_3]^-$ **1**. Jeweils ein S- und ein N-Atom der benachbarten Liganden stehen *trans* zueinander, wobei die viergliedrigen Chelatringe planar sind. Solche Komplexe mit bifunktionellen Liganden sind als Modellsysteme für die Vanadiumzentren von Biomolekülen interessant.

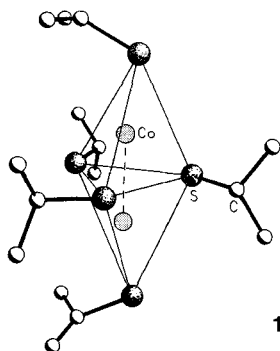


G. Henkel*, B. Krebs, W. Schmidt

Angew. Chem. **1992**, *104*, **1380**...1382

$[\text{V}(\text{SNC}_5\text{H}_4)_3]^-$ und $[\text{V}(\text{SNH}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2(\text{SNHC}_6\text{H}_4)]^-$, homoleptische Vanadium(III)-Komplexe mit Schwefel-Stickstoff-Donorliganden, und $[\text{V}(\text{SNC}_5\text{H}_4)_3]^-$, der erste Thiolato-vanadium(II)-Komplex

Als eine trigonale Bipyramide aus Schwefel-
atomen mit zwei Cobaltatomen im Hohlraum
oder als zwei flächenverknüpfte CoS_4 -Tetra-
eder, so läßt sich die Struktur des Titananions
1 beschreiben. Der Co-Co-Abstand ist be-
merkenswert kurz (2.491(1) Å), und die Iso-
propylgruppen der drei verbrückenden Thio-
latoliganden sind schaufelradförmig, d.h.
symmetrisch um eine lokale C_3 -Achse ange-
ordnet. 1 ist aus Cobalt(II)-nitrat und Na-
trium-propan-2-thiolat erhältlich und kann
als Ammoniumsalz isoliert werden.

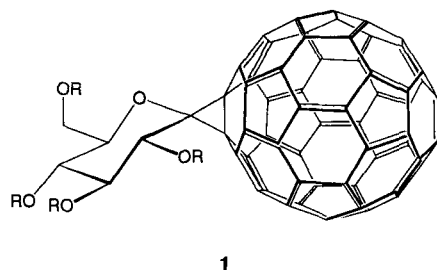


G. Henkel*, S. Weißgräber

Angew. Chem. **1992**, 104, **1382**...1383

Neuartige Metallthiolate:
[$\text{Co}_2(\text{SC}_3\text{H}_7)_3$]²⁻, der erste Komplex mit
flächenverknüpften MS_4 -Tetraedern

„Süße Buckyballs“ sind in gu-
ten Ausbeuten erhältlich. Die
C-glycosylierten, einheitlichen,
enantiomerenreinen C_{60} -Mo-
noadditionsprodukte 1 (R =
Benzyl, Pivaloyl) unterscheiden
sich in Abhängigkeit vom
Substituenten in den Konfor-
mationen der Glycosylreste
und in ihrem chiroptischen
Verhalten.

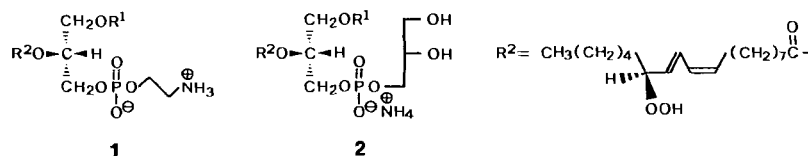


A. Vasella*, P. Uhlmann,
C. A. A. Waldruff, F. Diederich*,
C. Thilgen

Angew. Chem. **1992**, 104, **1383**...1385

Fullerenzucker: Herstellung enantiome-
renreiner, spiroverknüpfter C-Glycoside
von C_{60}

Die enantioselektive, lipasekatalysierte Stearoylierung von 2-O-Benzylglycerin ist der erste Schritt bei einem der zwei möglichen Synthesewege zum Phosphatidylethanolaminhydroperoxid 1. Sowohl 1 als auch das auf ähnliche Weise hergestellte Phosphatidylglycerinhydroperoxid 2 wurden durch Dünnschichtchromatographie gereinigt und ihre Strukturen durch NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie aufgeklärt. Lipidhydroperoxide sind für die medizinische Forschung wichtig, da die in-vivo-Bildung entsprechender Peroxide z.B. Krebs und Arteriosklerose auslösen kann. $\text{R}^1 = \text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{CO}$.

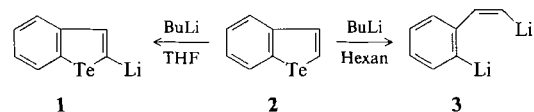


K. Yoneda, K. Sasakura, S. Tahara,
J. Iwasa, N. Baba*, T. Kaneko,
M. Matsuo

Angew. Chem. **1992**, 104, **1386**...1387

Chemoenzymatische Synthese optisch ak-
tiver Hydroperoxide von Phosphatidyl-
glycerin und -ethanolamin mit Lipase,
Lipoxygenase und Phospholipase D

Eine drastische Lösungsmittelabhängigkeit kennzeichnet die Reaktion von Benzo[b]tellurol 2 mit $n\text{BuLi}$: Während in THF ausschließlich α -Metallierung unter Bildung von 1 erfolgt, entsteht in Hexan das interessante dilithiierte Styrol 3.

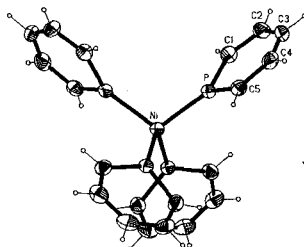


A. Maercker*, H. Bodenstedt,
L. Brandsma

Angew. Chem. **1992**, 104, **1387**...1388

Steuerung der Reaktion von n -Butylli-
thium mit Benzo[b]tellurol durch das Lö-
sungsmittel – wahlweise Metallierung
oder Tellur-Lithium-Austausch zu einem
interessanten Lithiostyryllithium

Der erste homoleptische η^1 -Heteroarennik-
kel(o)-Komplex ist 1. Offenbar befindet sich
dieser tetraedrische Phosphabenzolkomplex
in einer Stabilitätsnische, denn weder Pyri-
din- noch Arsabenzolkomplexe sind analog
zugänglich. Ebenso überraschend ist, daß
sich trotz des geringen sterischen Anspruchs
des $\text{C}_5\text{H}_5\text{P}$ -Liganden und der kurzen Ni-P-
Bindung ein Dissoziationsgleichgewicht
 $\text{NiL}_4 \rightleftharpoons \text{NiL}_3 + \text{L}$ einstellt.

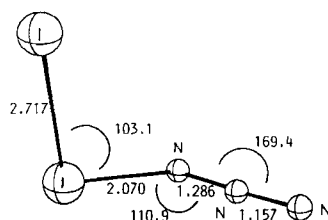


C. Elschenbroich*, M. Nowotny,
A. Behrendt, W. Massa, S. Wocadlo

Angew. Chem. **1992**, 104, **1388**...1390

Tetrakis(η^1 -phosphabenzol)nickel

Eine nichtplanare, kettenförmige Struktur legen Raman-spektroskopische Befunde und Ergebnisse von ab-initio-Rechnungen (Bild rechts) für das Kation I_2N_3^+ nahe. Dieses präzedenzlose binäre I-N-Kation kann durch Reaktion von IN_3 mit I_2/SbF_5 oder von AgN_3 mit I_3SbF_6 hergestellt werden (Achtung: Explosionsgefahr!).

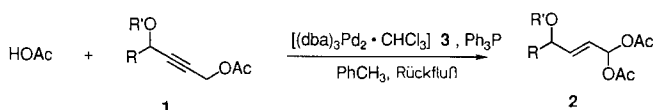


I. C. Tornieporth-Oetting, P. Buzek,
P. von R. Schleyer*, T. M. Klapötke*

Angew. Chem. **1992**, *104*, **1391**...1392

Azidoiodoiod(1+)-hexafluoroantimonat:
das erste binäre Stickstoff-Iod-Kation

Außergewöhnliche Chemoselektivität zeigt die neuartige Reaktionssequenz, bei der Propargylacetate **1** Pd-katalysiert (**3**) zu synthetisch interessanten geminalen Diacetaten **2** umgesetzt werden: Auch mit Doppelbindungen, Hydroxy- oder Carbonylsubstituenten im Rest R wird in hohen Ausbeuten ausschließlich **2** gebildet. Mit dieser Methode können auch Makrolide hergestellt werden. dba = Dibenzylidenacetone.

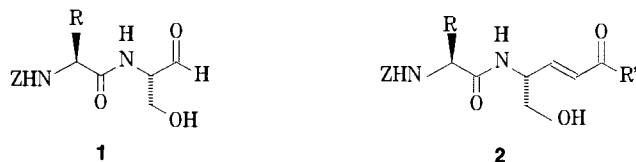


B. M. Trost*, W. Brieden,
K. H. Baringhaus

Angew. Chem. **1992**, *104*, **1392**...1394

Intermolekulare Additionen und Cycloisomerisierungen durch eine Pd-katalysierte Sequenz aus intramolekularer Redoxreaktion und Addition

Aus einer chiralen, N-Benzyloxycarbonyl-geschützten Aminosäure und D-Glucosaminhydrochlorid sind die konfigurativen stabilen Dipeptidaldehyde **1** und daraus die Peptid-Michael-Acceptoren **2** zugänglich. Diese Verbindungen interessieren als Synthesebausteine und als potentielle Proteaseinhibitoren. Z = $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{Ph}$, R und R' beispielsweise *i*Pr bzw. *Or*Bu.

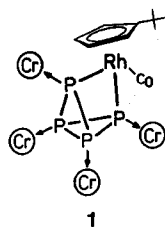


T. Kolter, A. Klein, A. Giannis*

Angew. Chem. **1992**, *104*, **1394**...1395

Konfigurativen stabile Dipeptidaldehyde
aus D-Glucosaminhydrochlorid

Die Öffnung einer P-P-Kante im P_4 -Tetraeder durch ein Rh-Komplexfragment ist der erste Reaktionsschritt bei der Dreikomponentenreaktion zwischen $[\text{RhCp}'(\text{CO})_2]$, P_4 und $[\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{thf})]$. Der dabei gebildete Tetraphosphabicyclobutan-Ligand ist dann in der Lage, die freien Elektronenpaare aller Phosphoratome zur Koordination an $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Einheiten zu nutzen, wobei **1** entsteht. Abspaltung von CO und ein intramolekularer Bindungsbruch führen zu einem Komplex, in dem der *cyclo*- P_4 -Ligand als 12-Valenzelektronen-Donor wirkt. $\text{Cp}' = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{tBu}$, $\text{Cr} = \text{Cr}(\text{CO})_5$.

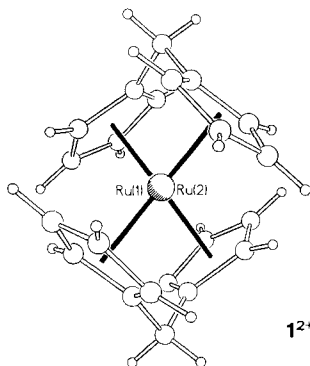


M. Scheer*, C. Troitzsch, P. G. Jones

Angew. Chem. **1992**, *104*, **1395**...1397

Die Bildung von *cyclo*- P_4 -Liganden mit
maximaler Elektronendonorfähigkeit

Nichtbindende Ru-Ru-Wechselwirkungen in [1.1]Ruthenocenophan **1**, die auf die Nähe der beiden Metallzentren zurückzuführen sind, und die Bildung einer Ru-Ru-Einfachbindung im Dikation 1^{2+} sind der Grund für das niedrige Oxidationspotential von **1** bzw. die Stabilität von 1^{2+} . Wie die Röntgenstrukturanalyse des BF_4^- -Salzes von 1^{2+} zeigt (Strukturbild rechts, Blickrichtung entlang der Ru-Ru-Bindung), sind die beiden Molekülhälften aufgrund des Platzbedarfs der CH_2 -Brücken deutlich gegeneinander verdreht.



U. T. Mueller-Westerhoff*,
A. L. Rheingold, G. F. Swiegers

Angew. Chem. **1992**, *104*, **1398**...1400

Das [1.1]Ruthenocenophan-Dikation:
Knüpfung einer Metall-Metall-Bindung
und die Bedeutung räumlicher Nähe für
seine Struktur

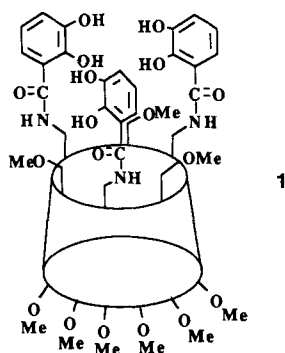
An die gegenüberliegenden Pole von C_{70} konnte je ein Ir-Komplex dihapto an eine 6-6-Verknüpfung unter Bildung der Titelverbindung koordiniert werden. Obwohl die Aufspaltung des ^{31}P -NMR-Signals dieses Komplexes bei tiefen Temperaturen das Vorliegen eines Isomerengemisches in Lösung impliziert, haben Röntgenstrukturanalysen der Produkte mehrerer Ansätze immer nur dasselbe Isomer im Festkörper ergeben.

A. L. Balch*, J. W. Lee, M. M. Olmstead

Angew. Chem. **1992**, *104*, **1400**...1402

Doppelte Addition eines Iridiumkomplexes an C_{70} :
 $[\text{C}_{70}\{\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPhMe}_2)_2\}_2] \cdot 3\text{C}_6\text{H}_6$

Komplexierung von Metall-Ionen und Einschluß von organischen Verbindungen gelingen gleichzeitig mit dem von α -Cyclodextrin abgeleiteten 6^A , 6^C , 6^E -Triamino- N , N' , N'' -tris(2,3-dihydroxybenzoyl)pentadeca- O -methyl- α -cyclodextrin **1**, dessen Struktur rechts schematisch gezeigt ist. Dies belegen NMR-spektroskopische Untersuchungen von **1**, **1** + Fe^{3+} , **1** + Al^{3+} und **1** + Al^{3+} + p -Nitrophenolat.



A. W. Coleman*, C.-C. Lin, M. Miocque

Angew. Chem. **1992**, *104*, **1402**...1404

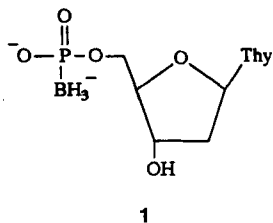
Synthese und Komplexierungsverhalten eines auf Cyclodextrin beruhenden Siderophors

Die Anlagerung der BH_3 -Gruppe an das Phosphoratom ist der entscheidende Schritt bei der Synthese des Boranophosphats **1** und des -triphosphats **2**. Aufgrund des prochiralen (**1**) und chiralen Phosphorzentrums (**2**) sowie der Ähnlichkeit hinsichtlich der Ladungsverteilung mit den entsprechenden Thiophosphaten könnten diese Verbindungen genauso nützlich für biochemische und molekularbiologische Untersuchungen werden, wie es die Thiophosphate bereits sind.

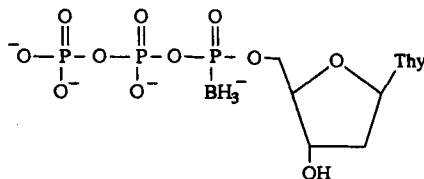
J. Tomasz*, B. R. Shaw*, K. Porter, B. F. Spielvogel*, A. Sood*

Angew. Chem. **1992**, *104*, **1404**...1406

Das 5'- P -boransubstituierte Thymidinphosphat und -triphosphat



1



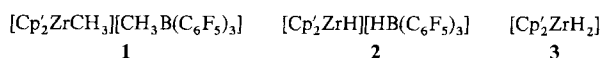
2

Hohe Elektrophilie und Polymerisationsaktivität sowie das Auftreten von Ionenpaarungseffekten, die nicht auf verbrückenden Wasserstoffatomen beruhen, das sind die herausragenden Charakteristika des Kations in **2**, einer Modellverbindung für Ziegler-Natta-Katalysatoren. Dieser Hydridokomplex ist durch Hydrogenolyse aus **1** oder durch Hydridabstraktion aus **3** zugänglich.

X. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks*

Angew. Chem. **1992**, *104*, **1406**...1408

Kationische Metallocen-Polymerisationskatalysatoren: das erste basenfreie Zircococnhydrid

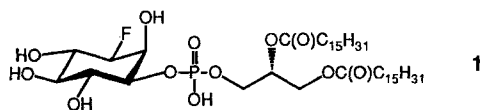


Keine Störung durch myo-Inosit erfährt die zellwachstumshemmende Wirkung des Phosphatidylinosit(PtdIns)-Derivats **1**. Dieses erste synthetische PtdIns-Analogon mit myo-Inosit-Konfiguration könnte somit über die Unterbrechung von Signalübertragungen, an denen PtdIns beteiligt ist, einen neuen Weg zu Cytostatica weisen, deren wachstumshemmende Wirkung nicht auf Wechselwirkungen mit DNA beruht.

A. P. Kozikowski*, W. Tückmantel, G. Powis

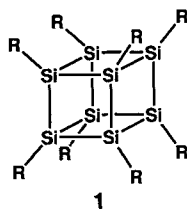
Angew. Chem. **1992**, *104*, **1408**...1410

Synthese und biologische Aktivität von D-3-Desoxy-3-fluorophosphatidylinosit, ein neuer Weg zu nicht auf DNA zielenden Cytostatica



1

Das thermodynamisch und kinetisch stabile Peralkyloctasilacuban 1 entsteht bei der Reaktion von RSiCl_3 mit Na ($\text{R} = \text{CMe}_2\text{CHMe}_2$). Die orangefarbene Verbindung ist in Kohlenwasserstoffen löslich und konnte spektroskopisch und röntgenographisch charakterisiert werden. Sowohl der langwellige Elektronenübergang im UV/VIS-Spektrum bei $\lambda \approx 500 \text{ nm}$ als auch das niedrige Oxidationspotential von 0.43 V – Extremwerte für Cyclopolyisilane – sind auf das hochgespannte Si_8 -Gerüst zurückzuführen.

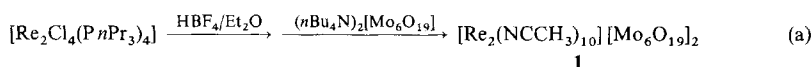


H. Matsumoto*, K. Higuchi, S. Kyushin, M. Goto*

Angew. Chem. **1992**, *104*, **1410**...1412

Octakis(1,1,2-trimethylpropyl)-octasilacuban: Synthese, Struktur und ungewöhnliche Eigenschaften

Ein attraktiver neuer Weg zu gemischtvalenten Metalloxiden könnte sich aus der Beobachtung ergeben, daß **1** beim langsamen Erhitzen bereits bei 350°C die Acetonitrilliganden vollständig abgegeben hat und nach ersten Untersuchungen in ein Oxid mit Mo^{VI} sowie Re in zwei Oxidationsstufen übergegangen ist. **1**, das überraschend einfach gemäß Gleichung (a) hergestellt werden konnte, weist unerwartete Elektronenacceptoreigenschaften auf und könnte sich möglicherweise auch als Quelle für ein nacktes Re_2^{4+} -Ion eignen. Die Strukturparameter des Kations in **1** sind mit einer Re-Re-Dreifachbindung in Einklang, obwohl keine starken σ - oder π -Donoren das System stabilisieren.

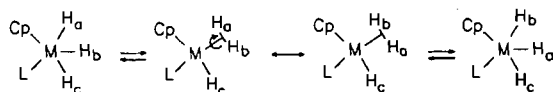


S. N. Bernstein, K. R. Dunbar*

Angew. Chem. **1992**, *104*, **1412**...1414

Neue Strategien für die Synthese und Kristallisation von elektrophilen zweikernigen Kationen: Lösungs- und Festkörpereigenschaften von $[\text{Re}_2(\text{NCCH}_3)_{10}][\text{Mo}_6\text{O}_{19}]_2$

Die großen, temperaturabhängigen skalaren Kopplungskonstanten zwischen metallgebundenen Wasserstoffatomen in Trihydridokomplexen werden durch einen Quantenaustausch, d. h. einen kohärenten Tunnelprozeß der beteiligten Wasserstoffpaare, verursacht. Nach den Ergebnissen dieser Arbeit lassen sich die experimentellen Befunde mit einem Reaktionsweg, bei dem der Tunnelprozeß, wie unten skizziert, in einem metastabilen Diwasserstoffkomplex stattfindet, am besten erklären.

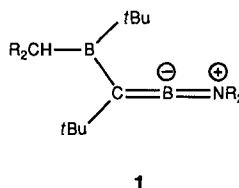


H.-H. Limbach*, G. Scherer, M. Maurer, B. Chaudret

Angew. Chem. **1992**, *104*, **1414**...1417

Zum Mechanismus des kohärenten Wasserstofftunnels in Trihydridokomplexen

Jede der drei Bindungen im C_2B -Ring von C-borylierten Boriranan kann je nach den Substituenten thermisch unter Bildung von C-Borylmethylenboranen **1**, Diboratetrahydronaphthalinen oder (nach Umsetzung der entsprechenden Borirane mit Ethylvinylether) Dihydroborolen geöffnet werden. Eine der elektrocyclischen Ringöffnung von Cyclopropenylmethyl-Kationen zu Allyl-Kationen analoge Reaktion wurde bei den isoelektronischen Boriranan bisher nicht beobachtet; sie ist laut Rechnungen endotherm. $\text{R} = \text{SiMe}_3$.

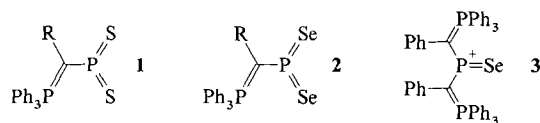


P. Willershausen, G. Schmidt-Lukasch, C. Kybart, J. Allwohn, W. Massa, M. L. McKee, P. von R. Schleyer, A. Berndt*

Angew. Chem. **1992**, *104*, **1417**...1420

Borirane: Strukturen und thermische Ringöffnungen

Phosphor-Ylid-Substituenten Ph_3PCR (R beispielsweise Me, Ph) bewirken eine bemerkenswerte Stabilisierung von trigonal-planar umgebenem Phosphor(v): Die Dithioxo- **1** und Diselenoxo- λ^5 -phosphane **2** bleiben monomer, und Chlorid und Bromid des Selenoxophosphonium-Ions **3** lagern nicht zu den kovalenten Phosphinoylhalogeniden um, vermutlich weil die Ylid-Substituenten positive Ladung vom zentralen Phosphoratom übernehmen können.



A. Schmidpeter*, G. Jochem, K. Karaghiosoff, C. Robl

Angew. Chem. **1992**, *104*, **1420**...1422

Phosphor(v)-selenide mit trigonal-planar umgebenem Phosphor

Corrigendum

[Cp₂*Co₂] bleibt unbekannt. Bei der vor einem Jahr (*Angew. Chem.* **1991**, 103, 1145) als [Cp₂*Co₂] beschriebenen Verbindung handelt es sich um [Cp₂*Co₂H₃]. [Cp₂*Co₃H₄], der Hauptbestandteil des Eluates der Chromatographie nach vorheriger Abtrennung eines einkernigen Sandwichkomplexes, blieb seinerzeit un-
erkannt.

J. J. Schneider*

Angew. Chem. **1992**, 104, 1422... 1422

Zur Reaktion von Pentamethylcyclopentadien mit Cobaltatomen: eine Neuuntersuchung

* Korrespondenzautor

Neue Bücher

Stereochemistry of Organic Compounds. Principles and Applications
D. Nasipuri

C. Bolm
Angew. Chem. **1992**, 104, 1422

Atoms in Molecules. A Quantum Theory
R. F. W. Bader

W. Kutzelnigg
Angew. Chem. **1992**, 104, 1423

Biochemistry
C. K. Mathews, K. E. van Holde

A. Maelicke
Angew. Chem. **1992**, 104, 1423

Autorenregister und Konkordanz A-331

Neue Geräte A-332

Bezugsquellen A-349

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

ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

Kuratorium: H. Harnisch, H. Brunner, K. Cammann,
G. Ertl, D. Oesterheld, H. Offermanns, H. Paulsen,
H.-J. Quadbeck-Seeger, C. Rüchardt, H. Rudolph, D. Seebach,
A. Simon, G. Wegner, E.-L. Winnacker

Chefredaktion: Peter Göltz

Redaktion: Gerhard Karger, Gudrun Walter,
Elisabeth Weber (Chefin vom Dienst), Eva Schweikart
(Redaktionsassistentin)

Sekretariat: Claudia Heilmann

Herstellung: Margitta Schmitt

Anzeigen: Norbert Schippel

Redaktion:
Postfach 1011 61, W-6940 Weinheim
Tel. (0 62 01) 60 23 15 · Telefax (0 62 01) 60 23 28
E-Mail Z16@DHDURZ2 in Earn Bitnet

Anzeigenabteilung:
Postfach 1011 61, W-6940 Weinheim
Tel. (0 62 01) 60 23 12 · Telefax (0 62 01) 60 23 28

Verlag:
VCH, Postfach 1011 61, W-6940 Weinheim
Tel. (0 62 01) 602-0 · Telefax (0 62 01) 60 23 28
Telex 465 516 vchwh d

Erscheinungsweise: Monatlich.

Bezugspreise (incl. Versandkosten; für 1993 in Klammern):

Jahresbezugspreis DM 870.00 (**940.00**)
Einzelheft DM 83.00 (**90.00**)
Für Mitglieder der Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh):
Institutionelle Mitglieder DM 770.00 (**840.00**)
Ordentliche Mitglieder DM 280.00 (**288.00**)
Studentische Mitglieder DM 125.00 (**128.00**)

Bestellungen richten Sie bitte an Ihre Buchhandlung oder unmittelbar an den Verlag. GDCh-Mitglieder können die Zeitschrift nur direkt vom Verlag beziehen.

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

Adressenänderungen und Reklamationen teilen Sie bitte Ihrer Buchhandlung oder dem Verlag umgehend mit.

Abbestellungen sind nur zum Ende eines Kalenderjahres möglich und müssen spätestens drei Monate vor diesem Termin beim Verlag eingehen.

Gedruckt auf säurefreiem und chlorfrei gebleichtem Papier.

Hinweise für Autoren und eine Manuskript-Checkliste finden Sie im Januarheft nach dem Inhaltsverzeichnis.