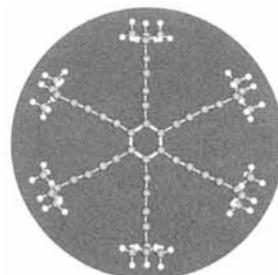


# ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben  
von der Gesellschaft  
Deutscher Chemiker

104 (1992) 12

**Das Titelbild zeigt** die Struktur des sechsachsig *tert*-Butyl-geschützten Hexabutadiinylbenzols im Kristall. Auch andere Derivate und der Stammkohlenwasserstoff  $C_{30}H_6$  konnten schon hergestellt werden, wenn auch letzterer noch nicht rein.  $C_{30}H_6$  hat ein  $54-\pi$ -Elektronensystem und könnte durch regioselektive, CpCo-katalysierte dreifache Cycloaddition mit Ethin zum cyclischen [6]Phenulen, dem Antikekulen, umgesetzt werden. Diese Arbeit zeigt – wie auch der Cuban-Aufsatz von Eaton im letzten Heft einmal mehr, daß die Kohlenwasserstoffchemie nichts von ihrem Reiz verloren hat. Mehr über Hexabutadiinylbenzol und Fortschritte auf dem Weg zum Tetraethylnmethan berichten K. P. C. Vollhardt et al. auf den S. 1643 und 1645.



## Aufsätze

Die **forscherischen Leistungen früherer Chemikergenerationen** dürfen nicht zur Selbstverständlichkeit werden, nur weil diese Erkenntnisse inzwischen Allgemeingut sind oder weil durch die Weiterentwicklung der Untersuchungsmethoden damals kaum überwindbare Probleme heute leicht und schnell gelöst werden könnten. Einer der oft unterschätzten Altvorden ist Emil Fischer. Seine Aufklärung der relativen Zuckerkonfigurationen, die Ableitung des Zuckerrätselbaums ausgängend von D-Glycerinaldehyd und die von ihm eingeführte Schreibweise für Stereoisomere wie D- und L-Glucose – die Fischer-Projektion – haben die Entwicklung der Organischen Chemie enorm gefördert. Die Arbeiten Fischers, die zu diesen Ergebnissen geführt haben, werden hier ausführlich gewürdigt.

F. W. Lichtenthaler\*

*Angew. Chem.* 1992, 104, 1577 ... 1593

Emil Fischers Beweis der Konfiguration von Zuckern: eine Würdigung nach hundert Jahren

**Aufgrund der unterschiedlichen Streuzentren** – Röntgenstrahlen werden an Elektronen, Neutronenstrahlen an Atomkernen gestreut – waren bisher die Fragen, die die entsprechenden Beugungsexperimente „beantworten“ konnten, komplementär. So konnten beispielsweise im Periodensystem benachbarte Elemente oftmals nur durch Neutronenbeugung unterschieden werden, heute ist dies teilweise auch mit der energiereichen Synchrotronstrahlung möglich. Was diese Methoden inzwischen im Bereich der Festkörperchemie leisten und wie maximale Information durch Kombination dieser Techniken erhalten werden kann, beschreibt dieser Aufsatz.

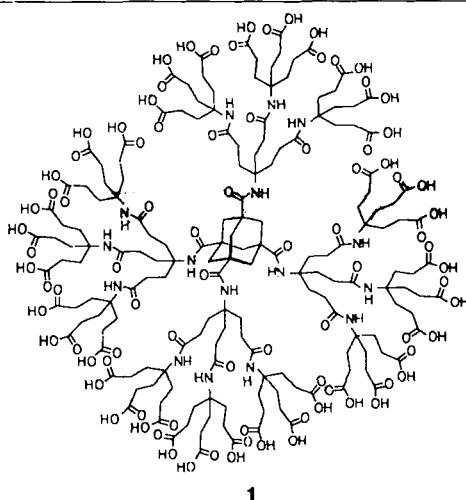
A. K. Cheetham\*, A. P. Wilkinson

*Angew. Chem.* 1992, 104, 1594 ... 1608

Beugungsuntersuchungen mit Synchrotron-Röntgen- und Neutronenstrahlen in der Festkörperchemie

## Highlights

**Verbindungen mit stark verzweigter Molekülstruktur wie 1**, die sich in iterativen Synthesesequenzen herstellen lassen, gewinnen zunehmend Interesse in vielen Bereichen der Chemie. **1** hat 36 Carboxygruppen an der Peripherie und lässt sich als unimolekulare Micelle betrachten. Neuerdings wurden auch von Balzani et al. (*Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1540) Dendrimere auf koordinationschemischer Basis dargestellt, in denen bis zu 22 Metallzentren pro Molekül enthalten sind.

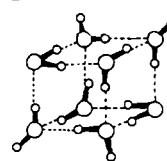


H.-B. Mekelburger, W. Jaworek,  
F. Vögtle\*

*Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1609...1614

Dendrimere, Arborole und Kaskadenmoleküle: Aufbruch zu neuen Materialien im Generationentakt

**Aus einfachen thermodynamischen Überlegungen**, nur Daten des Eises und des gasförmigen H<sub>2</sub>O-Dimers benutzend, haben Benson und Siebert ein Modell für die Struktur von flüssigem Wasser abgeleitet. Danach besteht Wasser aus kubischen Oktameren (Bild rechts), die über H-Brücken verknüpft sind und in cyclische Tetramere dissoziieren. Mit der Annahme eines Gleichgewichtes zwischen Octameren und Tetrameren können die anomale spezifische Wärme des Wassers und ihr Temperaturverlauf sehr gut beschrieben werden.



H. Bertagnolli\*

*Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1615...1616

Die Struktur des Wassers – eine Mischung von Würfeln und planaren Vierringen?

**315 357 Basenpaare lang** ist das Chromosom III der Bäckerhefe. 147 Wissenschaftler aus 35 europäischen Laboratorien haben bei Kosten von ca. 10 DM pro Basenpaar dieses Chromosom sequenziert. Die Sequenz enthält 182 offene Leserahmen, die für Proteine mit einer Länge von mehr als 100 Aminosäuren codieren. Auf der Genkarte waren für dieses Chromosom bislang nur 34 Gene verzeichnet, d. h. nur 20% der tatsächlichen Zahl. Extrapoliert man dieses Resultat auf das Genom des Menschen, dann müssen von nun an die Schätzungen über die Zahl unserer Gene ganz wesentlich heraufgesetzt werden, auf 500 000 und mehr. Auch ein Ergebnis dieser Arbeit!

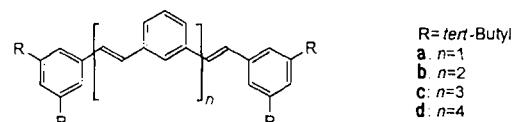
E.-L. Winnacker\*

*Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1616...1620

Ein Meilenstein der Genom-Sequenzierungen: die vollständige DNA-Sequenz des Chromosoms III der Hefe

## Zuschriften

**Unabhängig von der Kettenlänge** sind die optischen und redoxchemischen Eigenschaften der Oligomere **1**, da in ihnen die formal durchgehende  $\pi$ -Konjugation durch die *meta*-Phenylenheiten unterbrochen wird. Dies gilt für die neutralen ebenso wie für die ionischen Systeme. Die Ladungskontrolle in einer Stilbeneinheit führt zu extrem langwelligen „Intervalence“-Banden in den UV/VIS-Spektren der Radikal-anionen dieser Verbindungen.



1

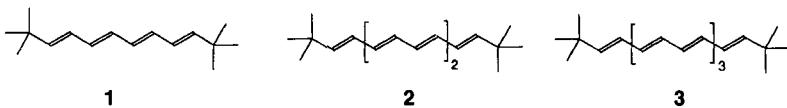
H. Gregorius, M. Baumgarten,  
R. Reuter, N. Tyutyulkov, K. Müllen\*

*Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1621...1623

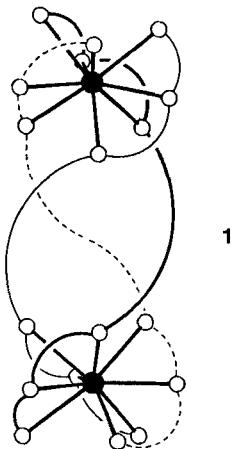
*meta*-Phenylenheiten als Konjugationsbarrieren in Phenylvinylketten

**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 pending at Deerfield Beach FL 33441. Annual subscription price: US\$ 555.00 (675.00)/581.00 (725.00) (air mail) including postage and handling charges. Rate for individuals whose institution already subscribes, who are retired or self-employed consultants: \$ 165.00 (225.00) 190.00 (275.00) (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.

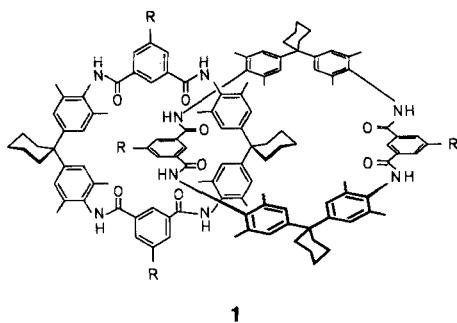
Durch Stille-Kupplungsreaktionen von Stannylolefinen wird ein ergiebiger Weg zu den homologen Polyenen **1–3** eröffnet, die sich aufgrund kristallographischer und cyclovoltammetrischer Befunde als Polyacetylen-Modellverbindungen erwiesen.



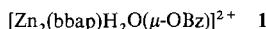
Achtzehn Europium-Stickstoff-Bindungen werden geknüpft, wenn ein maßgeschneiderter bis(dreizähniger), Stickstoff-haltiger Ligand  $L^1$  mit Europium(III)-perchlorat reagiert. Das resultierende zweikernige Kation  $[Eu_2L_3]^{6+}$  **1** ist tripelhelical gebaut, wobei die Metallzentren von jeweils neun Stickstoffatomen koordiniert sind, die ein dreifach überdachtes trigonales Prisma bilden (siehe schematische Darstellung rechts; weiße Kugeln: koordinierende N-Atome von  $L^1$ ; schwarze Kugeln: Europium(III)-Ionen).



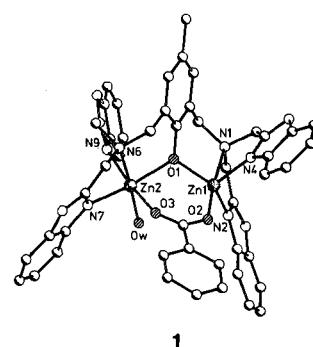
Eine der einfachsten Catenansynthesen ist die hier beschriebene Umsetzung zum Tetramethoxycatenan **1** ( $R = OCH_3$ ), das konformativ weniger beweglich ist als das bekannte unsubstituierte Catenan ( $R = H$ ): Die zwei  $OCH_3$ -Signale im  $^1H$ -NMR-Spektrum von **1** werden auf das Vorliegen von inneren und äußeren  $OCH_3$ -Gruppen zurückgeführt.



Nicht nur die Struktur, sondern auch die Funktion des aktiven Zentrums des Metalloenzym Phospholipase C nachzuahmen scheint mit Komplex **1** geglückt zu sein. Die zwei Zn-Atome in **1** sind über eine Phenoxy- und eine Carboxylatgruppe verbrückt; ein Zn-Atom bindet zusätzlich ein für den katalytischen Prozeß wichtiges  $H_2O$ -Moleköl.



bbap = Bis[bis(benzimidazolylmethyl)-aminomethyl]methylphenol



Ungewöhnlich stark negativ ist die Isomerieverziehung  $\delta$  im Mößbauer-Spektrum des Nitridoferats(III)  $Ba_3[FeN_3]$ . Eine quantitative Analyse der  $\delta$ -Werte und der Quadrupolaufspaltungen mit Hilfe von Bandstrukturrechnungen für  $Ba_3[FeN_3]$ ,  $Li_3[FeN_2]$  und eine Reihe anderer Eisenverbindungen ergab eine bemerkenswert gute lineare Korrelation zwischen  $\delta$  und den berechneten Valenzelektronenladungsdichten und, daß für die 3s-Elektronen bei  $Ba_3[FeN_3]$  die Kernabschirmung durch die Valenzelektronen am geringsten ist. Letzteres erklärt den  $\delta$ -Wert von  $-0.55(2)$  mm s $^{-1}$  relativ zu  $\alpha$ -Fe unmittelbar.

A. Kiehl, A. Eberhardt, M. Adam,  
V. Enkelmann, K. Müllen\*

*Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1623...1626

Eine homologe Reihe stabiler Polyene:  
Synthese, Kristallstruktur und Redoxverhalten

G. Bernardinelli, C. Piguet\*,  
A. F. Williams

*Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1626...1628

Ein zweikerniger, tripelhelicaler Lanthanoid-Komplex durch Selbstorganisation

F. Vögtle\*, S. Meier, R. Hoss

*Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1628...1631

Einstufige Synthese eines vierfach funktionalisierten Catenans

S. Uhlenbrock, B. Krebs\*

*Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1631...1632

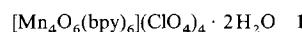
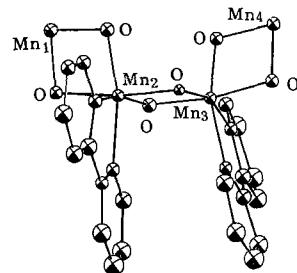
Ein phenoxyverbrückter homodinuclearer Zn-Komplex mit ungewöhnlicher Koordinationssphäre – Modellverbindung für das aktive Zentrum der Phospholipase C

N. Jansen, H. Spiering, P. Gülich\*,  
D. Stahl, R. Kniep, V. Eyert, J. Kübler,  
P. C. Schmidt\*

*Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1632...1634

Mößbauer-Spektroskopie und Elektronenstrukturberechnungen an Nitridoferaten(III):  $Li_3[FeN_2]$  und  $Ba_3[FeN_3]$

**Aus zwei  $Mn_2(\mu-O)_2$ -Einheiten**, die wiederum über zwei Oxborücken verknüpft sind, besteht der Clusterkern von **1** (Strukturbild rechts, je zwei Bipyridin(bpy)-Liganden an  $Mn_1$  und  $Mn_4$  weggelassen). Dessen Mn-Mn-Abstände und magnetische Eigenschaften deuten an, daß der Cluster ein Modell für das Reaktionszentrum der Sauerstofferzeugung in Pflanzen sein könnte. Ob die  $Mn_4$ -Anordnung im natürlich vorkommenden Enzym kettenförmig oder Teil einer Cubanstruktur ist, bleibt jedoch weiter offen.

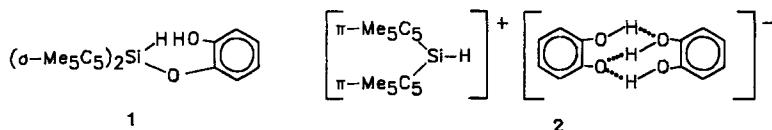


C. Philouze, G. Blondin, S. Ménage,  
N. Auger, J.-J. Girerd\*, D. Vigner,  
M. Lance, M. Nierlich

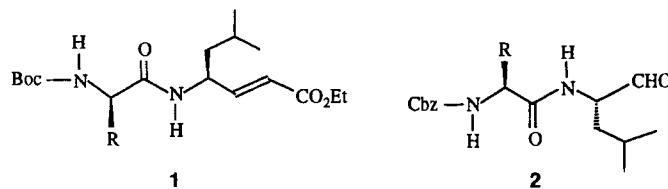
Angew. Chem. 1992, 104, 1634...1636

Neuer Mn-O-Clustertyp mit kettenförmiger  $Mn_4$ -Einheit – Bezug zum Reaktionszentrum des Photosystems II

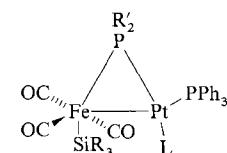
**Die Existenz von Kationen des Typs  $R_3Si^+$**  in Lösung oder im Festkörper ist bis heute umstritten. In neuartigen Silyl-Kation in **2** tragen nun  $\pi$ -Liganden entscheidend zur Stabilisierung des kationischen Zentrums bei. **2** ist aus Decamethylsilicocen und Brenzcatechin über das Aryloxysilan **1** zugänglich und konnte  $^1H$ -,  $^{13}C$ - und  $^{29}Si$ -NMR-spektroskopisch sowie durch Molmassebestimmungen und Leitfähigkeitsmessungen eindeutig charakterisiert werden.



**D,L-Pseudopeptide des Typs 1** gehen mit  $tBu_2CuLi/Me_3SiCl$  hoch stereoselektive 1,4-Additionen ein, während die Reaktionen der entsprechenden L,L-Diastereomere eine deutlich geringere Diastereoselektivität aufweisen. L,L,L- und D,L,L-Analoga reagieren ebenfalls mit unterschiedlicher Stereoselektivität. L,L-Peptidaldehyde wie **2** reagieren mit  $(CH_3)_2CuLi$  Grignard-artig unter strenger Chelatkontrolle.



**Eine Si-Pt-Bindung ist das Resultat** der an **1a** und **1b** erstmals nachgewiesenen Wanderung eines Silylliganden von einem Metallzentrum zu einem anderen. Diese Umlagerung ist stark ligandenabhängig. Dies zeigen die Beobachtungen, daß **1b** als Feststoff isoliert werden kann und in Lösung sehr viel langsamer umlagert als **1a** und daß analoge Komplexe wie **1c** gar nicht isomerisieren.



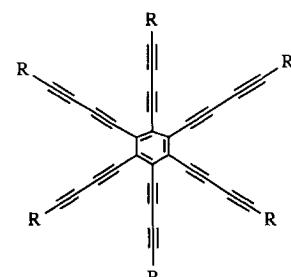
- 1a**, R = OMe, R' = Ph, L = CO  
**1b**, R<sub>3</sub> = Me<sub>2</sub>Ph, R' = Ph, L = CO  
**1c**, R = OMe, R' = Ph, L = tBuNC

M. T. Reetz\*, J. Kanand, N. Griebenow,  
K. Harms

Angew. Chem. 1992, 104, 1638...1641

Stereoselektive nucleophile Additionsreaktionen an reaktiven Pseudopeptiden

**Auf dem Weg zum Antikekulen** eine wichtige Zwischenverbindung wäre der  $C_{30}H_6$ -Kohlenwasserstoff **1d**. Vorläufer hierfür ist **1a**, das protodesilyliert werden kann; jedoch konnte **1d** – anders als **1a–1c** – noch nicht rein gewonnen werden. Von **1c** liegt eine Röntgenstrukturanalyse vor, die die hohe Molekülsymmetrie belegt.



- 1a**, R = Si[CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>  
**1b**, R = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si[C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]  
**1c**, R = C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>  
**1d**, R = H

P. Braunstein\*, M. Knorr, B. Hirle,  
G. Reinhard, U. Schubert

Angew. Chem. 1992, 104, 1641...1643

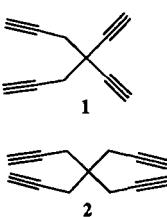
Die erste Metall-Metall-Silylwanderung in einem heteronuclearen Zweikernkomplex und die Struktur des Umlagerungsprodukts  $[(OC)_4Fe(\mu-PPh_3)Pt\{Si(OMe)_3\}(PPh_3)](Fe-Pt)$

R. Boese\*, J. R. Green, J. Mittendorf,  
D. L. Mohler, K. P. C. Vollhardt\*

Angew. Chem. 1992, 104, 1643...1645

Die ersten Hexabutadiinylbenzolderivate:  
Synthesen und Strukturen

In wenigen Schritten lassen sich die neuartigen Monomere **1** und **2** darstellen. Trotz der je vier nahe beieinanderliegenden C-C-Dreifachbindungen sind sowohl **1** als auch **2** luft- und feuchtigkeitsunempfindlich. Der Kohlenwasserstoff **2** konnte durch eine Kristallstrukturanalyse charakterisiert werden.



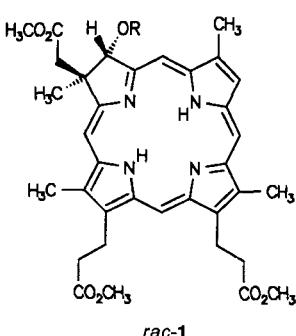
U. Bunz\*, K. P. C. Vollhardt, J. S. Ho

Angew. Chem. 1992, 104, 1645...1648

## Tetraalkinylmethane: Synthese von Diethyldipropargyl- und Tetrapropargylmethan

**Wie trennt man Enantiomere**, wenn aus diesen keine diastereomeren Salze hergestellt werden können, die sich durch fraktionierende Kristallisation trennen lassen? Durch selektive Extraktion, wie diese Arbeit zeigt. Racemische Sulfinyl-carbonsäuren werden mit Chinarinde-Alkaloiden und NaOH (oder  $\text{KHCO}_3$ ) versetzt und zwischen einer wäßrigen und einer organischen Phase verteilt. Wird mehrmals extrahiert, können hohe Enantiomerenüberschüsse erreicht werden.

**In wenigen Schritten aus wohlfeilen Edukten** gelingt die selektive Synthese von Chlorinen. Durch Anknüpfung eines Hydrochinons und eines Östrogens an das Chlorin *rac-1* ( $R = H$ ) – über einen  $(CH_2)_3$ -Spacer an die OH-Gruppe – werden Photosynthesemodelle sowie maßgeschneiderte Fluoreszenzmarker und Sensibilisatoren für einen Einsatz in der Medizin verfügbar.



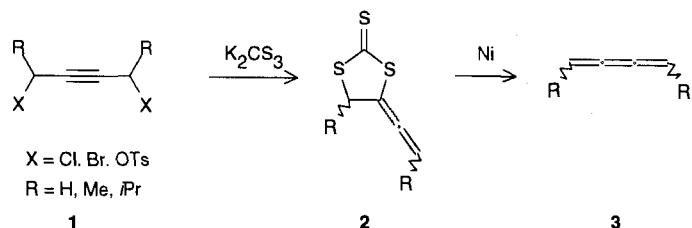
## und zur einfaehen Bestimmung der optischen Reinheit

F.-P. Montforts\*, A. Meier,

G. Scheurich, G. Frauke, J. W. Bats

## Maßgeschneiderte Chlorine für die photodynamische Tumorthерапie und als Modellsysteme für die Photosynthese

Eine neue Cumulensynthese durch Addition von Kaliumtrithiocarbonat an 1,4-difunktionalisierte 2-Butine **1** und anschließende Desulfurierung des cyclischen Trithiocarbonats **2** liefert unter milden Bedingungen in guten Ausbeuten substituierte Butatriene **3**.

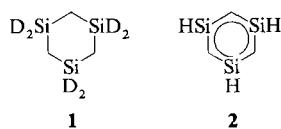


R. Herges\*, C. Hoock

Angew. Chem. 1992, 104, 1652...1654

## Butatriene durch Desulfurierung cyclischer Trithiocarbonate

**Bevorzugte HD-Entwicklung bei der Gasphasenreaktion** von  $[CpM]^+$ , M = Fe, Co, Ni, mit dem deuterierten Trisilacyclohexan **1** deutet auf die Entstehung des bisher nicht zugänglichen Trisilabenzols **2** (deuteriert) als Ligand hin. Auch die Ergebnisse von Stoßexperimenten sprechen für die Bildung von **2** bei diesen Umsetzungen.



A. Bjarnason\*, I. Arnason

Angew. Chem. 1992, 104, 1654...1656

Gasphasenreaktionen von  $M^+$  und  $[CpM]^+$  ( $M = Fe, Co, Ni$ ) mit 1,3,5-Trisilacyclohexan: erste Hinweise auf die Bildung von 1,3,5-Trisilabenzol

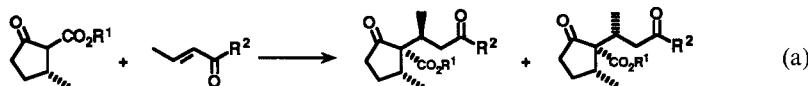
Die  $^3J_{\text{H}^N, \text{H}^{\alpha}}$ -Kopplungskonstanten sehr großer Proteine lassen sich mit den hier vorgestellten NMR-Experimenten unabhängig von der Signalbreite bestimmen, wenn die Proteine  $^{13}\text{C}$ - und  $^{15}\text{N}$ -angereichert sind. Beide Pulsfolgen korrelieren  $^{15}\text{N}$  mit  $^{13}\text{C}^\alpha$  und  $\text{H}^N$  und ermöglichen beispielsweise die Bestimmung von  $^3J_{\text{H}^N, \text{H}^{\alpha}}$  in der Mannose-Permease-Domäne P13. Diese Kopplungskonstante gibt Auskunft über den Wertebereich des Proteinrückgratwinkels  $\phi$ , der für Moleküldynamikrechnungen wichtig ist.

S. Seip, J. Balbach, H. Kessler\*

Angew. Chem. 1992, 104, 1656...1658

### Bestimmung der H<sup>N</sup>-H<sup>α</sup>-Kopplungskonstanten in großen, isotopenmarkierteren Proteinen

**Stereokontrolliert drei benachbarte quartäre und tertiäre Kohlenstoffzentren aufzubauen** gelingt durch die Titelreaktion [Gl. (a)]. Die Diastereoselektivität lässt sich durch Zugabe von Kronenethern oder Cryptanden umkehren. R<sup>1</sup> = Me, iBu, Bz; R<sup>2</sup> = H, Me.

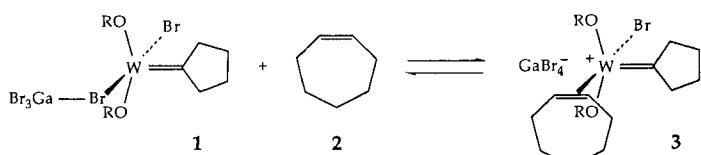


N. Ouvrard, J. Rodriguez\*, M. Santelli

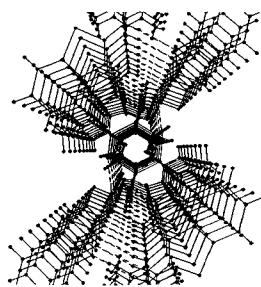
Angew. Chem. 1992, 104, 1658...1660

K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>- oder Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-katalysierte diastereoselektive Drei-Zentren-Michael-Addition von  $\beta$ -Ketoestern an prostereogene  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonylverbindungen

**Die katalytische Ringöffnungspolymerisation von Cyclohepten 2** folgt der Umwandlung von 3 in das entsprechende Metallacyclobutan. 3, das in situ durch Addition von 2 an den Carbenkomplex 1 hergestellt und durch Tieftemperatur-<sup>1</sup>H- und -<sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie charakterisiert werden konnte, ist somit als echtes Schlüsselintermediat bei derartigen, auch technisch sehr bedeutsamen Reaktionen zu betrachten. Komplexe dieses Typs wurden bisher bei katalytischen Olefin-Metathesen lediglich postuliert. R = CH<sub>2</sub>CMe<sub>3</sub>.



**Ein zentraler Tunnel** ist der Blickfang der Struktur des Adduks aus 2-Aminobenzothiazol 1, einem DNA-Basenanalogen, und 1,3-Dimethyl-2-oxohexahydropyrimidin 2 (rechts, Blick entlang der b-Achse). 1 · 2 ist ein über Wasserstoffbrücken verbundenes Dimer, in dem zwei Moleküle 1 ein Basenpaar bilden und jedes Molekül 1 zusätzlich ein Molekül 2 bindet. Die einzelnen Dimere liegen als diskrete Einheiten vor.



J. Kress\*, J. A. Osborn

Angew. Chem. 1992, 104, 1660...1662

Nachweis der Carben-Olefin-Intermediate in Metathese-Katalysatoren mit Wolfram in hoher Oxidationsstufe

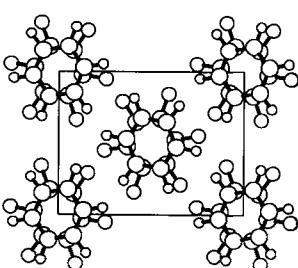
**Zwei blaue Formen**, nicht eine grüne und eine blaue, aber auch nicht nur eine blaue Form, existieren vom Oxomolybdänkomplex [Mo(O)Cl<sub>2</sub>(PMe<sub>2</sub>Ph)<sub>3</sub>]. Die Moleküle in den beiden blauen Formen sind Deformationsisomere, in denen die Phosphanliganden deutlich unterschiedlich angeordnet und die Mo=O-Bindungen unterschiedlich lang sind. Letzteres führt auch im Festkörper-IR-Spektrum zu um 12 cm<sup>-1</sup> differierenden Absorptionsfrequenzen. Gegen einen Kristallpackungseffekt spricht, daß die Absorptionsfrequenz des bei  $\tilde{\nu} = 943$  cm<sup>-1</sup> absorbierenden Isomers durch Cokristallisation mit [MoCl<sub>3</sub>(PMe<sub>2</sub>Ph)<sub>3</sub>] nicht verschoben wird.

D. R. Armstrong, M. G. Davidson,  
A. Martin, P. R. Raithby, R. Snaith\*,  
D. Stalke

Angew. Chem. 1992, 104, 1662...1664

Ein 1:1-Addukt aus 2-Aminobenzothiazol und einem Harnstoffderivat sowie seine Anordnung im Raum

**Ähnlichkeit mit vielen flüssigkristallinen Systemen** ergab die strukturelle Charakterisierung der Tief temperaturphasen II–IV des festen Adduks aus Benzol und Hexafluorbenzol (rechts). Bei Temperaturerhöhung nimmt durch zunehmende Rotationsfehlordnung die Wechselwirkung zwischen benachbarten Säulen aus alternierenden C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>- und C<sub>6</sub>F<sub>6</sub>-Molekülen und damit die Dimensionalität des Systems ab. Diese Befunde konnten nur durch Kombination von Pulverbeugungsuntersuchungen mit Neutronen und Synchrotronstrahlung erhalten werden.



A. P. Bashall, S. W. A. Bligh,  
A. J. Edwards, V. C. Gibson\*,  
M. McPartlin\*, O. B. Robinson

Angew. Chem. 1992, 104, 1664...1666

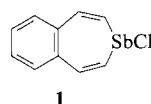
Deformationsisomerie in Oxomolybdän-systemen – eine Neubewertung

J. H. Williams\*, J. K. Cockcroft,  
A. N. Fitch

Angew. Chem. 1992, 104, 1666...1669

Die Struktur der Tief temperaturphase des festen Benzol-Hexafluorbenzol-Adduks

**Unerwartet stabiler** als die analoge Arsenverbindung ist das Benzostibepin **1**, das aus Di-butylbenzostannepin und  $SbCl_3$  bei  $0^\circ C$  entsteht. Seine Kristallstrukturuntersuchung ergibt eine Bootkonformation des sieben-gliedrigen Ringes und stark alternierende C-C-Bindungslängen, was gegen eine  $\pi$ -Konjugation spricht. Aus **1** ließen sich auch die Me- und Bu-Derivate herstellen.

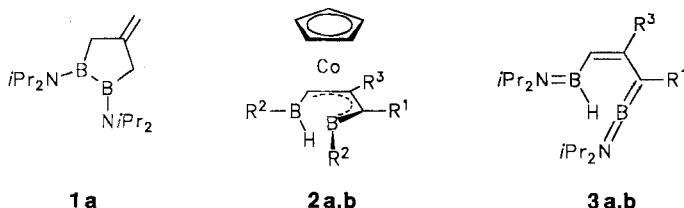


A. J. Ashe III\*, L. Goossen, J. W. Kampf, H. Konishi

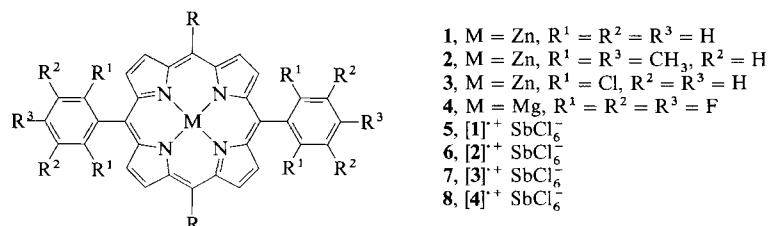
Angew. Chem. 1992, 104, 1669...1670

Das erste Stibepin: Synthese und Struktur von *Sb*-Chlorbenzo[*d*]stibepin

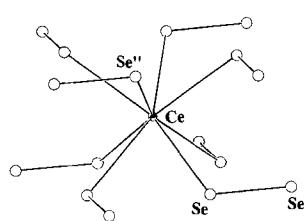
**Durch Umsetzung des 4-Methylen-1,2-diborolans **1a**** und seines 3-Isomers **1b** mit  $[(C_5H_5)Co(C_2H_4)_2]$  entstehen die Komplexe **2a** bzw. **2b**, in denen die bisher unbekannten 4-Boryl-1-borabutadiene **3a,b** als Liganden stabilisiert sind. Die Borabutadiene **3a,b** entstehen durch Wanderung von zwei Wasserstoffatomen in **1a,b** an die *exo*-ständige  $CH_2$ -Gruppe und in die B-B-Bindung, die sich unter Bildung einer komplexierten B=C-Bindung öffnet. **2a**, **3a**:  $R^1 = H$ ,  $R^3 = Me$ ; **2b**, **3b**:  $R^1 = Me$ ,  $R^3 = H$ ;  $R^2 = NiPr$ .



**Detaillierte Einblicke in die Wechselwirkung zwischen paramagnetischen Metallzentren und Porphyrin-Radikalkationen** liefert die ESR-, UV/VIS- und IR-spektroskopische Charakterisierung der Salze **5–8**. Zwischen **5** und **6** einerseits sowie **7** und **8** andererseits gibt es drastische Unterschiede. R repräsentiert jeweils den gleichen Substituenten wie an den beiden anderen *meso*-Positionen.



**Aus Cer und Kaliumpolyselenid in der Schmelze** ist  $KCeSe_4$  zugänglich. Die Struktur dieses neuartigen Lanthanoidpolychalcogenids ist verwandt mit der  $CuAl_2$ -Struktur, und Ce und Se bauen anionische Schichten mit  $K^+$ -Ionen in den Zwischenräumen auf. Die  $Ce^{3+}$ -Ionen sind quadratisch-antiprismatisch von acht  $Se_2^{2-}$ -Einheiten umgeben (siehe Bild rechts).

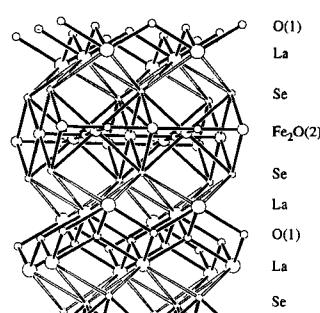


Z. Gross\*, C. Barzilay

Angew. Chem. 1992, 104, 1672...1674

Spektroskopische Charakterisierung zweier Arten von Tetraarylporphyrin-Radikalkationen

**Ein zweidimensionales Netzwerk aus flächen-verknüpften  $Fe_2O_3E_4$ -Oktaedern** ( $E = S$ , Se), gefolgt von Doppelschichten aus quadratischen  $E_4O_4$ -Antiprismen, in deren Zentren sich Lanthanatome befinden – so könnte man die ungewöhnliche Schichtstruktur von  $Fe_2La_2O_3E_2$ -Phasen (Bild rechts für  $E = Se$ ) beschreiben. Sowohl das Oxidsulfid als auch das Oксidseleńid sind Halbleiter mit interessanten magnetischen Eigenschaften.

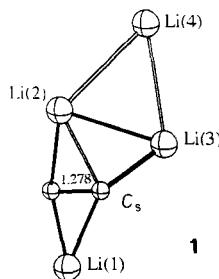


J. M. Mayer\*, L. F. Schneemeyer\*, T. Siegrist, J. V. Waszczak, B. Van Dover

Angew. Chem. 1992, 104, 1677...1678

Neue Eisenlanthan-Oxidsulfid- und -Oxid-selenid-Phasen mit Schichtstruktur:  $Fe_2La_2O_3E_2$  ( $E = S$ , Se)

**Keine Ethylen-, sondern Acetylenderivate** sind alle  $C_2Li_4$ -Isomere, die Minima auf der Energiehyperfläche entsprechen, obwohl die Stöchiometrie das nicht erwarten lässt. Quanten-chemische ab-initio-Rechnungen ergaben das Vorliegen von  $Li_2^{+/-}$ ,  $Li_3^{+/-}$  und  $Li_4^{2+/-}$ -Einheiten, wie sie für per- und hyperlithiierte Moleküle charakteristisch sind, und als globales Minimum Struktur 1.

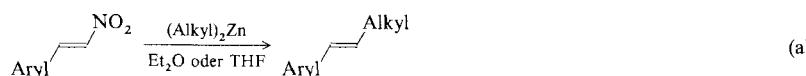


A. E. Dorigo,  
N. J. R. van Eikema Hommes,  
K. Krogh-Jespersen, P. von R. Schleyer\*

Angew. Chem. 1992, 104, 1678...1680

Die Isomere des Acetylenderivats  $C_2Li_4$ : übertragbare Struktureinheiten in hyperlithiierten Spezies

**Ohne Katalysator** verläuft die neuartige vinyliche C-C-Kupplung von 2-Aryl-1-nitro-1-alkenen mit Dialkylzinkverbindungen [Gl. (a)]. Obwohl eine  $NO_2$ -Gruppe an einer Doppelbindung normalerweise der beste Aktivator für eine Michael-Addition sein müßte, bilden sich unter Austausch der  $NO_2$ -Gruppe gegen einen Alkylsubstituenten – in sicherlich noch zu steigernden Ausbeuten bis 40% – (*E*)-1-Aryl- und (*E*)-1-Heteroaryl-1-alkene.



D. Seebach\*, H. Schäfer, B. Schmidt,  
M. Schreiber

Angew. Chem. 1992, 104, 1680...1681

C-C-Kupplung am vinylichen Kohlenstoffatom unter  $NO_2$ -/Alkyl-Substitution bei der Umsetzung von 2-Aryl-1-nitro-1-alkenen mit Dialkylzinkverbindungen – eine neue Reaktion

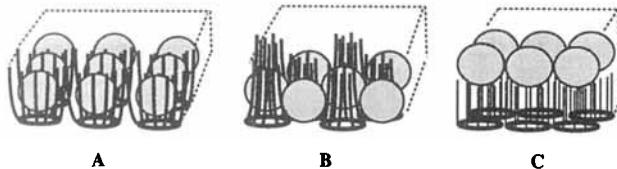
**$C_{60}/C_{70}$ -Gemische** mit einem  $C_{70}$ -Anteil bis zu 50% können bei der Herstellung von Fullerenen im Gleichstromofen mit erhöhter Stromstärke (400 A) erhalten werden. Darüber hinaus werden zwei chromatographische Trennverfahren an Kieselgel und Reversed-Phase-Kieselgel vorgestellt, mit denen 400 bzw. 300 mg Fullerengemisch pro Stunde getrennt werden können. Somit ist es inzwischen möglich, größere Mengen Fullerene an üblichen Säulenmaterialien zu trennen.

A. Mittelbach, W. Höhne,  
H. G. von Schnering\*, J. Carlsen,  
R. Janiak, H. Quast\*

Angew. Chem. 1992, 104, 1681...1683

Optimierung der Herstellung und Trennung von Fullerenen

**Werden Filme aus  $C_{60}$  und  $C_{70}$**  sowie Azakronenverbindungen mit langkettenigen Seitenarmen präpariert, so fragt man sich sofort, ob die Fullerene-Moleküle in, zwischen oder auf den „Körbchen“ positioniert sind (siehe A–C). Druck/Flächen-Diagramme, UV/VIS-spektroskopische Daten und erste Ergebnisse von Kraftmikroskopie-Messungen sprechen für Anordnung A.



F. Diederich, J. Effing, U. Jonas,  
L. Jullien, T. Plesniy, H. Ringsdorf\*,  
C. Thilgen, D. Weinstein

Angew. Chem. 1992, 104, 1683...1686

$C_{60}$  und  $C_{70}$  im Körbchen? – Untersuchungen an Mono- und Multischichten aus Azakronenverbindungen und Fullerenen

**Außergewöhnlich stabil gegenüber Nucleasen** sind die 1:1-Addukte aus Einzelstrang-Oligonucleotiden und cyclischen Oligoether-Oligonucleotid-Hybridverbindungen, die tripelhelicale Strukturen bilden. Das Bild rechts zeigt das Bauprinzip dieser Systeme.



S. Rumney IV, E. T. Kool\*

Angew. Chem. 1992, 104, 1686...1689

DNA-Erkennung durch makrocyclische Oligoether-Oligodesoxynucleotid-Hybridverbindungen

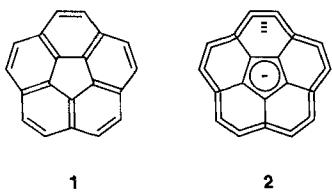
**Obwohl Friedel-Crafts-Reaktionen** zu den mechanistisch am besten untersuchten Reaktionen gehören, sind die absoluten Geschwindigkeitskonstanten für den Schlüsselschritt – den Angriff des Carbenium-Ions am Aren – bisher nicht bestimmt worden, was mit dieser Arbeit nun für Arylcarbenium-Ionen nachgeholt wurde. Mit den bekannten Geschwindigkeitskonstanten für die Anlagerung dieser Ionen an Alkene und Allylelementverbindungen ist nun ein direkter Vergleich der Nucleophilie aromatischer und aliphatischer  $\pi$ -Elektronensysteme möglich.

H. Mayr\*, J. Bartl, G. Hagen

Angew. Chem. 1992, 104, 1689...1691

Geschwindigkeitskonstanten für den Angriff von Carbenium-Ionen an Arene – eine Brücke zwischen der Chemie aliphatischer und aromatischer  $\pi$ -Systeme

Als Annulen-im-Annulen läßt sich das Tetraanion **2** von Corannulen **1** beschreiben, das durch Reduktion von **1** mit Lithium bei  $-78^{\circ}\text{C}$  erzeugt und NMR-spektroskopisch charakterisiert werden konnte. Verbindungen mit konzentrisch angeordneten anionischen Ringen waren lange gesucht worden.



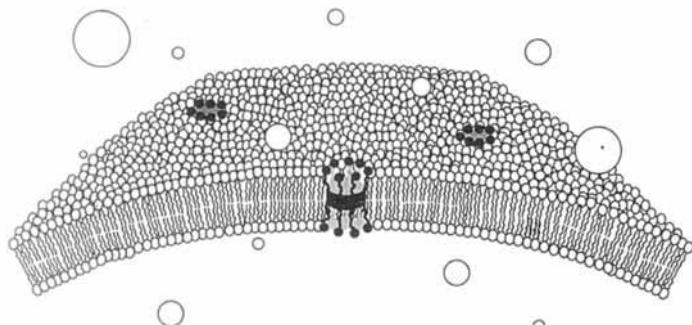
A. Ayalon, M. Rabinovitz\*, P.-C. Cheng,  
L. T. Scott\*

Angew. Chem. 1992, 104, 1691...1692

Das Corannulen-Tetraanion, eine neuartige Spezies mit konzentrischen anionischen Ringen

**Redox-Kondensations-Gleichgewichte**, vermutlich unter Beteiligung von  $[\text{Co}_3(\text{CO})_{10}]^-$  als Intermediat, also nicht, wie früher postuliert, Ionenpaarbildung, erklären die Beschleunigung des CO-Austausches in  $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$  durch Alkalimetall-Gegenionen. Die hier beschriebenen Studien ergaben nämlich, daß neutrale Metallcarbonyle den CO-Austausch bei Carbonylmethallaten katalysieren und umgekehrt und daß die Katalyse in Gegenwart von freiem CO weniger effektiv ist. Letzteres ist mit  $[\text{Co}_3(\text{CO})_{10}]^-$  als Intermediat vereinbar. Wichtig sind diese Erkenntnisse vor allem deshalb, weil neutrale und anionische Metallcarbonyle wegen Nebenreaktionen häufig gemeinsam vorliegen.

Werden Bukettmoleküle mit einer zentralen Kronenether- oder Cyclodextrineinheit sowie Poly(oxyethylen)- oder Polymethylen-Armen in die Membranen von Liposomen eingebaut – wie schematisch im untenstehenden Bild gezeigt –, so können  $\text{Na}^+$ - und  $\text{Li}^+$ -Ionen durch die Membran transportiert werden. Alle Befunde sprechen für einen Kanaltransportmechanismus.



G. Fachinetti\*, T. Funaioli

Angew. Chem. 1992, 104, 1692...1695

Wechselseitige Katalyse bei den CO-Austauschreaktionen neutraler und anionischer Cobaltcarbonyle

M. J. Pregel, L. Jullien, J.-M. Lehn\*

Angew. Chem. 1992, 104, 1695...1697

Auf dem Weg zu künstlichen Ionenkanälen: Transport von Alkalimetall-Ionen durch Liposomenmembranen über Bukettmoleküle

Autorenregister und Konkordanz A-404

Neue Geräte und Chemikalien A-406

Bezugsquellen A-417

Jahresregister der Aufsätze und Highlights 1701

Autorenjahresregister 1703

Stichwortjahresregister 1711

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

*Allen Lesern, Autoren und Gutachtern danken wir  
für ihr Vertrauen im zu Ende gehenden Jahr.  
Für 1993 wünschen wir alles Gute.*

*Redaktion und Verlag*

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

Aminoacyl-tRNA-Synthetasen  
F. Cramer und W. Freist

Signalübertragung durch die Membran von T-Lymphozyten durch ligandgesteuerte Rezeptorkomplexbildung  
K. Eichmann

Dynamische Lösungsmittelleffekte bei Elektronenübertragungsreaktionen  
H. Heitele

Kohlenhydrate als chirale Auxiliare in der stereoselektiven Synthese  
H. Kunz und K. Rück

Kolloidale Halbleiter-Q-Teilchen: Chemie im Übergangsbereich zwischen Festkörper und Molekül  
H. Weller

Superelekrophile  
G. A. Olah

Sequentielle Transformationen in der Organischen Chemie  
L. F. Tietze und U. Beifuss

Computerunterstützte Lösung chemischer Probleme  
I. Ugi et al.

Meeresmetaboliten und die Komplexierung von Metall-Ionen: Tatsachen und Hypothesen  
G. Pattenden und J. P. Michael

Defektchemie – Transport und Reaktionen im festen Zustand  
J. Maier

---

# ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben  
von der Gesellschaft  
Deutscher Chemiker

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

**Chefredaktion:** Peter Gölitz

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

**Sekretariat:** Claudia Heilmann

**Herstellung:** Margitta Schmitt

**Anzeigen:** Norbert Schippel

**Redaktion:**  
Postfach 101161, W-6940 Weinheim  
Tel. (0 6201) 60 63 15 · Telefax (0 6201) 60 63 28  
E-Mail Z16@DHDURZ2 in EARN Bitnet

**Anzeigenabteilung:**  
Postfach 101161, W-6940 Weinheim  
Tel. (0 6201) 60 63 12 · Telefax (0 6201) 60 63 28

**Verlag:**  
VCH, Postfach 101161, W-6940 Weinheim  
Tel. (0 6201) 60 6-0 · Telefax (0 6201) 60 63 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.