

ANGEWANDTE

CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

**1994
106/2**

Seite 139–248

TITELBILD

Das Titelbild zeigt einen aus der orthorhombischen, ferroelektrischen Phase gebildeten Fe^{3+} -dotierten KNbO_3 -Einkristall, der aus einer schmelzflüssigen K_2O -Lösung bei 1050 °C erhalten werden konnte, sowie ein Streichholz als Größenvergleich (Kristallzüchtung: H. Wiest, ETH Zürich; Foto: M. Bischof, ETH Zürich). Die wegen der Dotierung mit Fe^{3+} -Ionen gelben Kristalle können zur Informationsspeicherung auf rein optischem Weg (Holographie) eingesetzt werden. Reine undotierte KNbO_3 -Kristalle sind farblos und werden in der nichtlinearen Optik verwendet, um grünes und blaues Laserlicht zu erzeugen. Viel Wissenswertes, aber auch kritische Anmerkungen zum Thema Kristallzüchtung bietet der Aufsatz von J. Hulliger auf S. 151 ff.

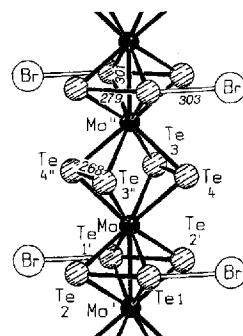


AUFSÄTZE

- Inhalt

Immer noch keine Kristalle – welcher Chemiker wartete nicht schon verzweifelt, daß sich von neu synthetisierten Verbindungen Kristalle bildeten. Obwohl der Bedarf an Kristallen, beispielsweise für die Röntgenstrukturanalyse und die Materialforschung, zunimmt, überläßt die Chemie die Erforschung der Kristallisation, Kristallzüchtung und festkörperspezifischer Eigenschaften weitgehend Physikern. Dieser Aufsatz ist ein Plädoyer für die Neudefinierung der Rolle der Kristallisation in der Chemie sowie eine Anleitung zur Kristallsynthese.

Die Synthese der ternären Systeme Metall(M)/Tellur/Halogen, die für M = Molybdän und Wolfram nahezu unbekannt waren, lieferte von neuen Te-Polykationen bis hin zu Halogenidtelluriden mit kettenartigem Aufbau eine Fülle unterschiedlichster Verbindungen. Die vielfältige Strukturchemie wird dabei von der Tendenz zur Bildung homonuclearer Bindungen und der verschiedenen artigen M-Te-Wechselwirkungen bestimmt. Eindimensional unendliche $\text{Mo}(\text{Te}_2)_2$ -Ketten, in die Br^- -Ionen eingelagert sind, bildet beispielsweise MoTe_4Br (Bild rechts).



- J. Hulliger* 151–171

Chemie und Kristallzüchtung

J. Beck* 172–182

Tellur in neuen Formen und Funktionen:
von Polykationen zu Metallhalogenidtelluri-
riden

ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

Kuratorium: H. Brunner (Vorsitzender), K. Cammann, G. Ertl, H. Offermanns, H. Paulsen, H.-J. Quadbeck-Seeger (stellvertretender Vorsitzender), C. Rüchardt, H. Rudolph, W. Saenger, K. Sandhoff, D. Seebach, A. Simon, G. Wegner, E.-L. Winnacker

Redaktion

Tel.: Int. + 62 01/606-315 • Telefax: Int. + 62 01/606-331 oder -328
Telex: 465516 vchwh d • E-Mail: Z16@DHDURZ2 in Earn Bitnet

Postanschrift: Postfach 10 11 61, D-69451 Weinheim

Lieferanschrift (gilt auch für Kurierdienste): Pappelallee 3, D-69469 Weinheim

Chefredaktion: Peter Gölitz

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

Redaktionsassistenz: Jutta Göhrig, Eva Schweikart

Sekretariat: Claudia Heilmann • **Herstellung:** Margitta Schmitt

Abonnenten-Service: Beate Geiß (Tel. -199) • **Vertrieb:** Ingrid Smieja (Tel. -146)

Anzeigen: Norbert Schippel (Tel. -312, Fax -328)

Autoren, die einen Beitrag in der *Angewandten Chemie* veröffentlichen wollen, sollten vor der Abfassung ihres Manuskripts die „Hinweise für Autoren“ lesen, die jeweils im ersten Heft eines Jahrgangs nach dem Inhaltsverzeichnis gedruckt sind.

Verlag: VCH Verlagsgesellschaft/Verlag I
Postfach 10 11 61, D-69451 Weinheim

Geschäftsführung: Hans Dirk Köhler, Dr. Karlheinz Köpfer

Verlagsleitung: Dr. Eva-Elisabeth Wille

Anzeigen- und Vertriebsleitung: Rainer J. Roth • **Anzeigenverwaltung:** Maria Merkl

Bankverbindungen (Bank, Kto.-Nr., Bankleitzahl): Volksbank Weinheim, 11 024 807, 670 923 00; Dresdner Bank AG, 7511 188 0, 670 800 50; Deutsche Bank, 5813 209, 670 700 10; Bezirkssparkasse Weinheim, 00 003 662, 670 523 85; BW-Bank, 5113 840 200, 670 200 20; Postgiro-Frankfurt, 145 314-600, 500 100 60; Postgiro-Karlsruhe, 21 755-754, 660 100 75.

Erscheinungsweise: 22mal im Jahr

Anzeigenpreise: Zur Zeit gilt die Anzeigenpreisliste Nr. 35 vom 1. Oktober 1993.

Bezugspreise (incl. Versandkosten und Mehrwertsteuer): Jahresbezugspreis DM 1190,00, Einzelheft DM 90,00; für Mitglieder der Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh): Ordentliche Mitglieder DM 288,00, Studentische Mitglieder DM 128,00.

Bestellungen richten Sie bitte an Ihre Buchhandlung oder unmittelbar an den Verlag (Vertrieb). GDCh-Mitglieder können die Zeitschrift nur direkt vom Verlag beziehen. **Abbestellungen** sind nur zum Ende eines Kalenderjahres möglich und müssen spätestens drei Monate vor diesem Termin beim Verlag (Vertrieb) eingehen. **Adressenänderungen und Reklamationen** teilen Sie bitte Ihrer Buchhandlung oder dem Verlag (Vertrieb) umgehend mit.

Lieferung erfolgt auf Rechnung des Empfängers. Gerichtsstand und Erfüllungsort: Weinheim.

Die *Angewandte Chemie* ist die Fortsetzung der Zeitschrift „*Die Chemie*“.

Die Wiedergabe von **Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen** und dgl. in dieser Zeitschrift berechtigt nicht zu der Annahme, daß solche Namen ohne weiteres von jedermann benutzt werden dürfen. Vielmehr handelt es sich häufig um gesetzlich geschützte eingetragene Warenzeichen, auch wenn sie nicht eigens als solche gekennzeichnet sind.

Alle Rechte, insbesondere die der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten. Kein Teil dieser Zeitschrift darf ohne schriftliche Genehmigung des Verlages in irgendeiner Form – durch Photokopie, Mikrofilm oder irgendein anderes Verfahren – reproduziert oder in eine von Maschinen, insbesondere von Datenverarbeitungsmaschinen verwendbare Sprache übertragen oder übersetzt werden. Von einzelnen Beiträgen oder Teilen von ihnen dürfen nur einzelne Vervielfältigungsstücke für den persönlichen und sonstigen eigenen Gebrauch hergestellt werden. Die Weitergabe von Vervielfältigungen, gleichgültig zu welchem Zweck sie hergestellt werden, ist eine Urheberrechtsverletzung. – Der Inhalt dieses Heftes wurde sorgfältig erarbeitet. Dennoch übernehmen Autoren, Herausgeber und Verlag für die Richtigkeit von Angaben, Hinweisen und Ratschlägen sowie für eventuelle Druckfehler keine Haftung.

All rights reserved (including those of translation into foreign languages). No part of this issue may be reproduced in any form – by photoprint, microfilm, or any other means – nor transmitted or translated into a machine language without the permission in writing of the publishers. – This journal was carefully produced in all its parts. Nevertheless, authors, editor and publisher do not warrant the information contained therein to be free of errors. Readers are advised to keep in mind that statements, data, illustrations, procedural details or other items may inadvertently be inaccurate.

Valid for users in the USA: The appearance of the code at the bottom of the first page of an article in this journal (serial) indicates the copyright owner's consent that copies of the article may be made for personal or internal use, or for the personal or internal use of specific clients. This consent is given on the condition, however, that the copier pay the stated percopy fee through the Copyright Clearance Center, Inc., for copying beyond that permitted by Sections 107 or 108 of the U.S. Copyright Law. This consent does not extend to other kinds of copying, such as a copying for general distribution, for advertising or promotional purposes, for creating new collective works, or for resale. For copying from back volumes of this journal see 'Permissions to Photo-Copy: Publisher's Fee List' of the CCC.

Printed in the Federal Republic of Germany

Satz, Druck, Bindung

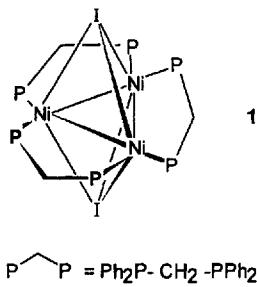
Konrad Trötsch Druck- und Verlagsanstalt Würzburg GmbH

Gedruckt auf säurefreiem und chlorfrei gebleichtem Papier.

Die Auflage und die Verbreitung wird von der IVW kontrolliert.

© VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-69451 Weinheim, 1994.

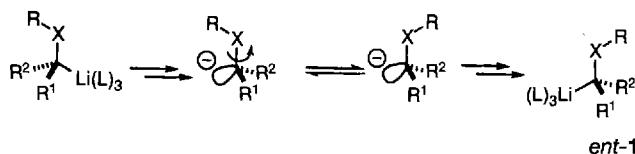
Direkt zum Radikal anion CO_2^- verläuft die photochemische, durch Bestrahlung des redoxaktiven Ni_3 -Komplex 1 vermittelte Reduktion von CO_2 , wie Kubiak et al. kürzlich fanden. Das gebildete CO_2^- lässt sich mit Cyclohexen abfangen, wobei unter Knüpfung von zwei C-C-Bindungen Cyclohexandicarbonsäure entsteht. Diese Reaktion ist ein wichtiger Schritt auf dem Wege, CO_2 unmittelbar in Lösung als Synthesebaustein verfügbar zu machen.



W. Leitner* 183–184

Ein Nickelkomplex zur photochemischen Aktivierung von Kohlendioxid

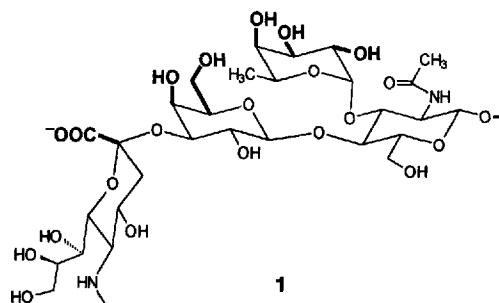
Hohe Enantioselektivität zeichnen die Erzeugung und Umsetzung von α -Amino- und α -Alkoxyorganolithiumverbindungen aus. Ganz anders sind die Verhältnisse bei Alkylthio- und Alkylselenoorganolithiumverbindungen (1, $X = \text{S}$ bzw. Se), die relativ leicht racemisieren. Die Arbeitsgruppen um R. W. Hoffmann und H. Reich fanden nun kürzlich, daß die Racemisierung der Li-Verbindungen 1 unimolekulare Prozesse sind, bei denen der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die Rotation um die C-X-Bindung ist. Diese Ergebnisse sollten Grundlage für eine Strategie zur asymmetrischen Synthese von Sulfiden und Seleniden sein.



V. K. Aggarwal* 185–187

Enantioselektive Transformationen und das Problem der Racemisierung heteroatomsubstituierter Organolithiumverbindungen

Leukozytenadhäsionsblocker sind potentielle Antiphlogistika, Antithrombotika und Immunsuppressiva. Da für die Adhäsion die Wechselwirkung zwischen den Selektinen und ihren membranständigen Kohlenhydratliganden entscheidend ist und in der Sialyl-Lewis-X-Gruppe 1 ein Ligand für alle drei Selektine existiert, verdient die ausgeklügelte chemoenzymatische Synthese von 1 und seinen Analoga durch Paulson, Wong et al. Beachtung.

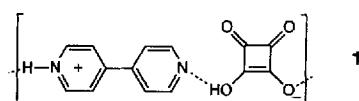


A. Giannis* 188–191

Die Sialyl-Lewis-X-Gruppe und ihre Analoga als Liganden für Selektine: chemoenzymatische Synthesen und biologische Funktionen

ZUSCHRIFTEN

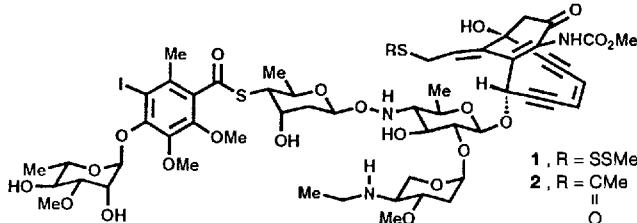
Von Gelb nach Rot ändert sich die Farbe des Bipyridiniumsalzes 1 der Quadratsäure beim Erhitzen. Dieser reversible Vorgang beruht auf einem Protonentransfer beim Phasenübergang. Nach dem Bürgi-Dunitz-Strukturkorrelationsprinzip repräsentiert die Struktur des Anions in festem 1 einen Punkt auf der Reaktionskoordinate der Deprotonierung der Quadratsäure.



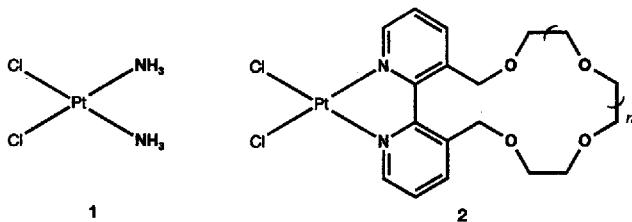
M. T. Reetz*, S. Höger,
K. Harms 193–195

Reversibler Protonentransfer bedingter Phasenübergang im 4,4'-Bipyridiniumsalz der Quadratsäure

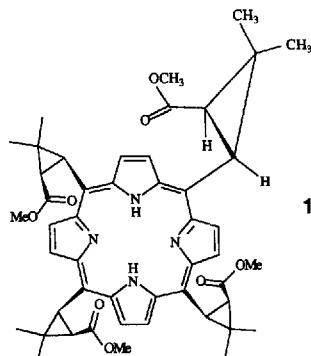
Durch den Angriff eines Thiolats an der Trisulfid-Einheit wird das natürliche Calicheamicin γ_1^1 1 zur Bildung eines Diradikals aktiviert, das dann DNA angreift. Das jetzt synthetisierte Thioacetat 2 ist noch einfacher – unter schwach basischen Bedingungen durch OH^- -Ionen – aktivierbar und zeigt ebenfalls biologisch äußerst interessante Eigenschaften.



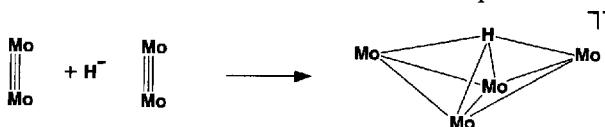
Strukturanalogen zum bekannten Tumortherapeutikum Cisplatin 1 sind die Platinkomplexe 2 ($n = 1 - 3$), die ebenfalls tumorhemmende Eigenschaften haben. Die neuartigen Wirkstoffe sind aus K_2PtCl_4 und dem entsprechenden makrocyclischen Liganden in Wasser zugänglich.



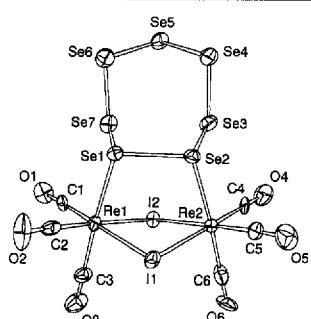
Aus leicht zugänglichen chiralen Aldehyden und Pyrrol können in einem Schritt Porphyrine wie 1 erhalten werden, deren MnCl-Derivate effektive Katalysatoren für die enantioselektive Epoxidierung nichtfunktionalisierter Olefine sind. Neue Impulse für das Design chiroptoper Porphyrinliganden dürften sich auch aus der Tatsache ergeben, daß bei der Synthese von 1 bevorzugt dessen D_2 -symmetrisches Isomer entsteht, aufwendige Atropisomerentrennungen also entfallen.



Eine schmetterlingsförmige Mo_4 -Einheit mit einem höchstwahrscheinlich an alle vier Metallatome gebundenen, überdachenden Hydridoliganden liegt im Anion der Titelverbindung vor. Diese ist aus $[\text{Mo}_2(\text{OCH}_2\text{Bu})_6]$ und $\text{K}[\text{Bs}\text{Bu}_3\text{H}]$ unter Zusatz von [18]Krone-6 zugänglich. Dabei werden, wie unten schematisch dargestellt, zwei $\text{Mo} \equiv \text{Mo}$ -Einheiten mit Hilfe von H^- verknüpft.



An zwei Rhenium(I)-Zentren ist der cyclo-Se₇-Ligand in der Titelverbindung 1 (Strukturbild rechts) koordiniert. 1 entsteht bei der Umsetzung von $[\text{Re}_2\text{I}_2(\text{CO})_6(\text{thf})_2]$ mit elementarem Selen in CS_2 und ist der erste Komplex, der ein diskretes Molekül einer allotropen Modifikation von Selen als Ligand enthält. Diese Befunde helfen, den Mechanismus der Oxidation von Metallen oder von niedervalenten Metallkomplexen durch Chalkogene zu verstehen.



K. C. Nicolaou*, T. Li,
M. Nakada, C. W. Hummel,
A. Hiatt, W. Wrasidlo 195–198

Calicheamicin θ_1^1 : durch Moleküldesign zu einer Verbindung, die DNA selektiv und effizient spaltet und Zelltod auslöst

A. Gund, B. K. Keppler* 198–200

Struktur eines tumorhemmenden Bipyridyl-Kronenether-Platinkomplexes

M. Veyrat, O. Maury,
F. Faverjon, D. E. Over,
R. Ramasseul, J.-C. Marchon*,
I. Turowska-Tyrk,
W. R. Scheidt* 200–203

Chiroporphyrine: ein Zugang zu asymmetrischen Porphyrinkatalysatoren mit stereogenen Zentren auf der Ringebene

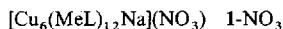
T. A. Budzichowski,
M. H. Chisholm*, J. C. Huffman,
O. Eisenstein* 203–206

$[\text{K}([18]\text{Krone}-6)]^+[\text{Mo}_4(\mu_4-\text{H})-(\text{OCH}_2\text{Bu})_{12}]^-$, der erste Alkoxidohydridomolybdäncluster: Hinweise auf einen μ_4 -Hydridoliganden

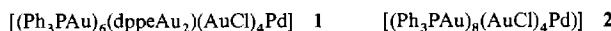
A. Bacchi, W. Baratta,
F. Calderazzo*, F. Marchetti,
G. Pelizzetti 206–207

$[\text{Re}_2\text{I}_2(\text{CO})_6(\text{Se}_7)]$, eine Koordinationsverbindung mit einem ringförmigen Polyselenliganden: Struktur in Lösung und im Festkörper

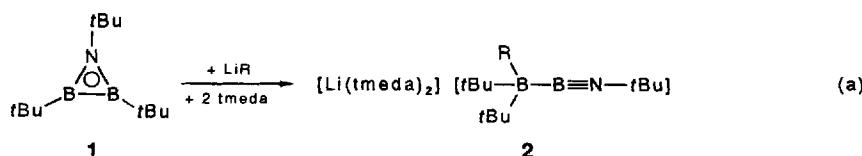
Ein Cu₆- und ein Cu₃Mg-Komplex sind die überraschenden Ergebnisse der Umsetzung der Metallakrone **1** mit Blei- bzw. Magnesiumnitrat. Bei der ersten Reaktion wird das Natrium-Ion im Inneren des von sechs Kupferatomen aufgespannten Hohlraums des makrocyclischen Wirts durch ein Kupfer-Ion ersetzt, bei der zweiten Reaktion wird der Makrocyclus gleichsam „halbiert“. Die Struktur der Metallakrone **1** im Kristall bleibt nach NMR-spektroskopischen Befunden in Lösung erhalten. MeLH = 2-Hydroxy-6-methylpyridin.



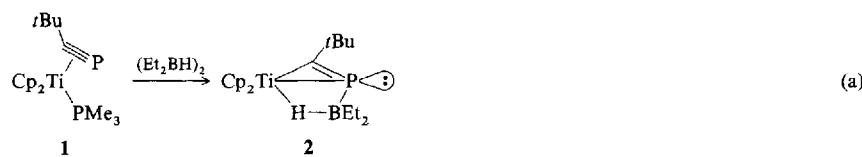
Durch Photolyse der Azidokomplexe $[\text{Ph}_3\text{PAuN}_3]$ und $[(\text{dppe})\text{Pd}(\text{N}_3)_2]$ oder $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2]$ entstehen in Gegenwart von $[\text{Ph}_3\text{PAuCl}]$ die neuen Heterodimetallcluster **1** bzw. **2**, bei denen die zwölf Goldatome ein Ikosaeder bilden, das ein zentrales Pd-Atom einschließt. **1** und **2**, die ersten ikosaedrischen Au_{12} -Cluster mit einem Heteroatom im Zentrum, sind isoelektronisch mit dem Au_{13} -Cluster $[(\text{PhMe}_2\text{PAu})_{10}(\text{AuCl})_2\text{Au}]^{3+}$.



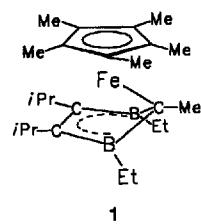
Ein zweifach und ein vierfach koordiniertes Boratom sind in den nach Gleichung (a) erhältlichen Boraten **2** ($\text{R} = \text{Me}, \text{Bu}$) aneinander gebunden. Die Anionen kann man als Addukte von $\text{B}/\text{Bu}_2\text{R}$ an $t\text{BuN}\equiv\text{B}^-$ auffassen, das isoelektronisch mit dem Isonitril $t\text{BuN}\equiv\text{C}$ ist. Das zu **1** analoge Azadiboriridin mit einer *N*-Mesityl-Gruppierung enthält eine B-B-Bindung mit erheblichem Doppelbindungsanteil und reagiert mit RLi wie **1**. tmeda = *N,N,N',N'*-Tetramethylethyldiamin.



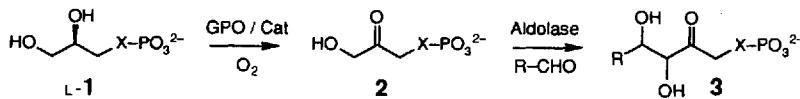
Zu einer neuartigen Koordinationsgeometrie des Phosphor gelangt man in einfacher Weise durch Umsetzung des (η^2 -*tert*-Butylphosphaalkin)titanocens **1** mit Tetraethyl-diboran zu **2** [Gl. (a)]. Der Zweikernkomplex **2** enthält ein planar dreifach koordiniertes Phosphoratom, dessen freies Elektronenpaar erhalten bleibt.



Durch die extreme Faltung des Heterocyclus und die Me-Gruppen am C_5 -Ring wird Komplex **1** so stabilisiert, daß er nicht mit einem weiteren $C_5\text{Me}_5\text{Fe}$ -Komplexfragment zum Tripeldecker aufgestockt werden kann. Die grüne, luftempfindliche Verbindung ist der erste strukturell charakterisierte Fe-Sandwichkomplex mit 16 Valenzelektronen.



Die Enzymkombination Glycerinphosphat-Oxidase/Katalase ermöglicht effizient die präparative Oxidation von Glycerinphosphat **1**, $X = \text{O}$, mit elementarem Sauerstoff zu Dihydroxyacetonphosphat **2**, $X = \text{O}$, das in einer Eintopfreaktion enzymkatalysiert an diverse Aldehyde zu **3**, $X = \text{O}$, addiert werden kann. Auch isostere Analoga von Glycerinphosphat (**1**, $X = \text{CH}_2, \text{NH}, \text{S}$) lassen sich zu den entsprechenden Addukten **3** umsetzen.



A. J. Blake, R. O. Gould,
C. M. Grant, P. E. Y. Milne,
D. Reed, R. E. P. Winpenny* ... 208–210

Untersuchungen zur Struktur und Reaktivität einer Metallakrone mit sechs Kupferatomen

M. Laupp, J. Strähle* 210–211

$[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6(\text{dppeAu}_2)(\text{AuCl})_4\text{Pd}]$, ein ikosaedrischer Au_{12} -Cluster mit zentralem Pd-Atom

E. Eversheim, U. Englert,
R. Boese, P. Paetzold* 211–213

(Iminoboryl)borate $[(t\text{BuN}\equiv\text{B})\text{BtBu}_2\text{R}]^-$ aus dem Azadiboriridin NB_2tBu_3 ($\text{R} = \text{Me}, \text{Bu}$)

P. Binger*, F. Sandmeyer,
C. Krüger, J. Kuhnigk,
R. Goddard, G. Erker 213–215

Neue Titan/Bor-Komplexe mit planar tetrakoordiniertem Kohlenstoff oder planar trikoordiniertem Phosphor

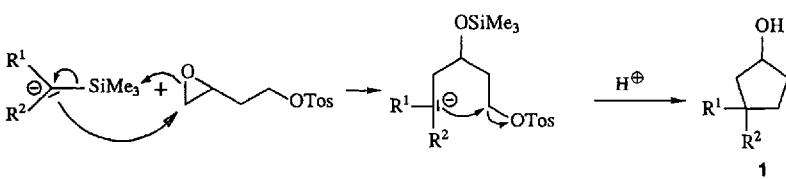
W. Siebert*, R. Hettrich,
H. Pritzkow 215–217

(η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl)eisen-Komplexe mit η^5 -2,3,5-Tricarbahexaboranyl- und mit η^5 -2,3-Dihydro-1,3-diborolyl-Liganden

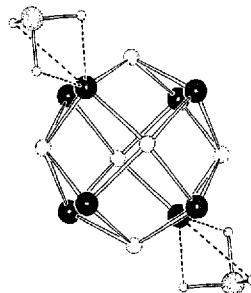
W.-D. Fessner*, G. Sinerius 217–220

Synthese von Dihydroxyacetonphosphat (und isosteren Analoga) durch enzymatische Oxidation; Zucker aus Glycerin

Nach dem seltenen [4 + 1]-Bauprinzip sind Cyclopentanole **1** – auch optisch aktiv oder anelliert – durch eine Sequenz von Epoxid-Ringöffnung, Silylwanderung und Tosylat-Substitution zugänglich.



Die H-Atome und nicht das Si-Atom der SiH₃-Gruppen koordinieren in [Na₈(OC₂H₄OC₂H₄OCH₃)₆(SiH₃)₂] an zwei der acht Na-Atome. Rechts ist das neuartige Na₈O₆-Polyeder, ein Na₈-Würfel mit Sauerstoff-überdachten Flächen, mit den beiden SiH₃-Gruppen gezeigt. Die energetische Bevorzugung der invertierten Koordination konnte durch ab-initio-Rechnungen an einem geeigneten Modell bestätigt werden.



AuF⁺ und **AuF⁻** lassen sich in der Gasphase zu **AuF** neutralisieren. Neutralisations-Reionisations-Massenspektrometrie lieferte so den definitiven Beweis für die Existenz dieses von der Theorie vorhergesagten Moleküls, für das aus Ion-Molekül-Reaktionen obere und untere Grenzen für die Bindungsdissoziationsenergie hergeleitet werden konnten: 68 kcal mol⁻¹ < BDE < 85 kcal mol⁻¹. Die AuF-Ionen selbst wurden durch Elektronenstoßionisation aus **AuF₃** hergestellt.

M.-R. Fischer, A. Kirschning,
T. Michel, E. Schaumann* 220–221

Cyclopentanole durch eine Silicium-induzierte Reaktionskaskade

H. Pritzkow, T. Lobreyer,
W. Sundermeyer*,
N. J. R. van Eikema Hommes,
P. von R. Schleyer 221–223

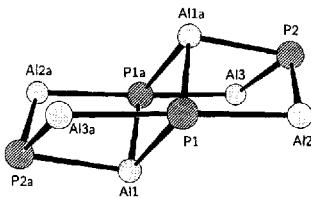
Invers koordinierende Silanid-Ionen an einem oligomeren Natriumalkoholat

D. Schröder, J. Hrušák,
I. C. Tornieporth-Oetting,
T. M. Klapötke,
H. Schwarz* 223–225

Definitiver Beweis für die Existenz von **AuF**

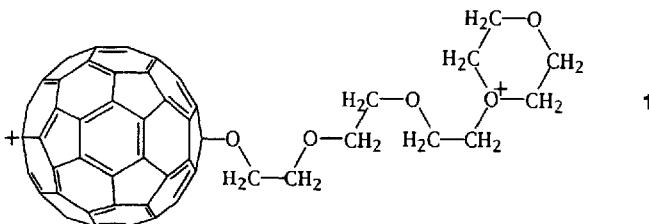
C. Dohmeier, H. Schnöckel*,
C. Robl, U. Schneider,
R. Ahlrichs* 225–227

[P₄(Cp*Al)₆]: eine Verbindung mit ungewöhnlicher P₄Al₆-Käfigstruktur



Zwei flächenverknüpfte Al₄P₄-Würfel, denen zwei P-Atome an den Ecken fehlen – das ist das (idealisierte) Gerüst der Titelverbindung im Kristall. Das Isomer mit Adamantanstruktur ist nach Rechnungen um 30 bis 80 kJ mol⁻¹ weniger stabil. Nach den Ergebnissen von quantenchemischen Rechnungen am Modell [P₄(Cp*Al)₆] lässt sich [P₄(Cp*Al)₆] als Elektronenmangelverbindung charakterisieren, die durch erhebliche ionische Bindungsbeiträge stabilisiert ist.

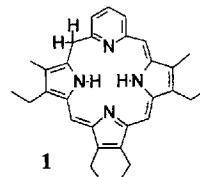
C₆₀²⁺ reagiert in der Gasphase leicht sequentiell mit fünf Molekülen Ethylenoxid zu Addukten wie **1**. Der Mechanismus dieser Reaktion wird durch die Coulomb-Abstoßung zweier positiver Ladungen bestimmt; damit in Einklang ist der Befund, daß C₆₀⁺ nicht mit Ethylenoxid reagiert.



J. Wang, G. Javahery,
S. Petrie, A. C. Hopkinson,
D. K. Bohme* 227–229

Fulleren-Dikationen als Initiatoren für die Gasphasen-, „ball-and-chain“-Polymerisation von Ethylenoxid; Kettenabbruch durch Cyclisierung

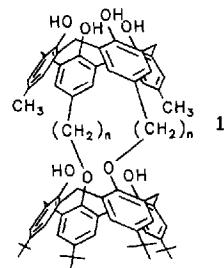
„Pyriporphyrine“ wie das isolierbare Porphyrinogen-Analogon **1** überraschen unter anderem bei der Oxidation: Diese führt je nach Reaktionsbedingungen zum Keton ($C=O$ statt CH_2) oder zum Dimer. Ein durchkonjugiertes [18]Annulen-Derivat entsteht nicht.



K. Berlin, E. Breitmaier* 229–230

Neue Pyridin enthaltende porphyrinoide Makrocyclen

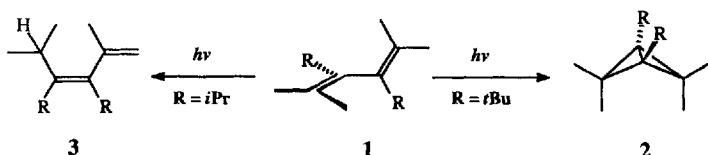
Erstmals in gleicher Orientierung verbunden sind die beiden Einheiten des doppelten Calix[4]arens **1**, so daß sich z.B. ihre Dipolmomente nicht gegenseitig aufheben. Bis-her kannte man nur „Kopf-Kopf“- oder „Schwanz-Schwanz“-verknüpfte Verbindungen dieser Art. **1** läßt sich im Prinzip aufstocken und kann somit als erstes Oligocalix[4]aren angesehen werden.



W. Wąsikiewicz, G. Rokicki,
J. Kielkiewicz, V. Böhmer* 230–232

Doppelte Calix[4]arene in „Kopf-Schwanz“-Verknüpfung

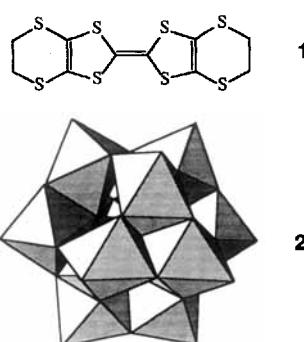
Die Bicyclobutanbildung und die 1,5-H-Verschiebung, nicht aber die Photocyclisierung zum Cyclobutenderivat, dominieren bei der Bestrahlung hochalkylierter nicht-planarer 1,3-Diene **1**. Bicyclobutane **2** bilden sich aus Dienen mit zwei zentralen *t*Bu-Gruppen, während die entsprechenden *i*Pr-substituierten Verbindungen nahezu ausschließlich **3** liefern. Bei Dienen mit einem *i*Pr- und einem *t*Bu-Rest sind beide Wege fast gleichberechtigt.



H. Hopf*, H. Lipka,
M. Traetteberg 232–233

Photoisomerisierung hochalkylierter Butadiene

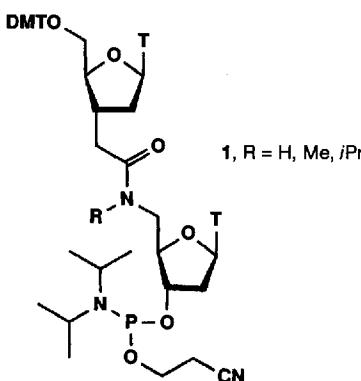
Alternierende Schichten aus Radikalen des π -Elektronendonors **1 und aus Polyoxyanionen $[CoW_{12}O_{40}]^{6-}$ **2** (Polyederdarstellung)** ent-hält die Titelverbindung, es liegen also organische Ladungsträger und anorganische Elektronenacceptor-Komponenten nebeneinander vor. Da Polyoxometallate sehr unterschiedliche Metall-Ionen in speziellen Positionen binden können, sollte eine Vielzahl weiterer derartiger Radikal-Kationensalze mit neuen elektrischen und magnetischen Eigen-schaften zugänglich sein.



C. J. Gómez-García,
L. Ouahab*, C. Giménez-Saiz,
S. Triki, E. Coronado*,
P. Delhaès 234–236

Koexistenz mobiler und lokalisierter Elektronen in Salzen des Bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalen-Radikals (BEDT-TTF) mit paramagnetischen Polyoxometallaten: Synthese und physikalische Eigenschaften von $(BEDT-TTF)_8[CoW_{12}O_{40}] \cdot 5.5H_2O$

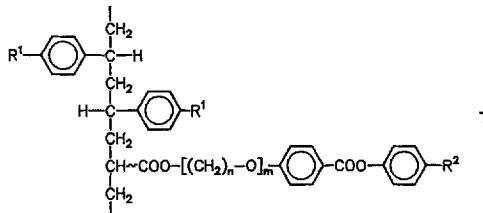
Keine Beeinträchtigung der Affinität für komplementäre RNA resultiert aus dem Ersatz der natürlichen Phosphodiester-Einheiten in Oligonucleotiden durch Amideinheiten. Dies ergaben Untersuchungen von Oligonucleotiden, die einen oder mehrere der modifizierten Bausteine **1** enthielten. Zusätzlich waren diese Oligonucleotide gegenüber 3'-Exonucleaseen um etwa einen Faktor 10 stabiler.



A. De Mesmaeker*, A. Waldner,
J. Lebreton, P. Hoffmann,
V. Fritsch, R. M. Wolf,
S. M. Freier 237–240

Amidverbrückung, eine neue Art der Modifizierung von Oligonucleotidrückgraten

Ein besonderer Chiralitätstransfer durch den Raum wurde bei Polymeren des Typs 1 beobachtet, den ersten optisch aktiven flüssigkristallinen Polyvinylverbindungen, deren Chiralität auf der Konfiguration der Hauptkette beruht. Die Einflüsse chiraler Anordnungen (Variation von R¹) auf die Chromophore der mesogenen, achiralen Seitengruppen und auf die Ausbildung der flüssigkristallinen Phasen konnten dabei getrennt erfaßt werden.



G. Wulff*, H. Schmidt,
H. Witt, R. Zentel* 240–243

Kooperativität und Übertragung von Chiralität in flüssigkristallinen Polymeren

* Korrespondenzautor

BÜCHER

Mass Spectral and GC Data of Drugs, Poisons, Pesticides, Pollutants and Their Metabolites · K. Pfleger, H. H. Maurer, A. Weber

R. Kreuzig, M. Bahadir 245

Frontier Orbitals and Properties of Organic Molecules · V. F. Traven

R. Sustmann 245

Lexikon Spektroskopie (Parat) · H.-H. Perkampus

K. J. Müller-Dethlefs 246

Neuerscheinungen

Autorenregister und Konkordanz 149

Vorschau 248

Neue Produkte A–7

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