

ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

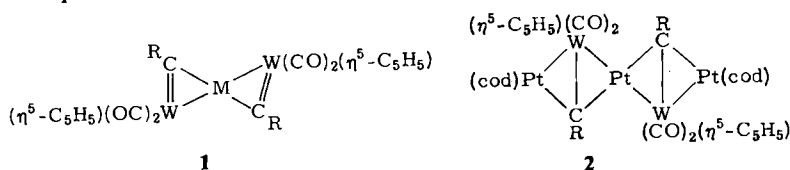
96 (1984) 2

Die Titelseite zeigt oben die mit einem Laser „gelöcher“ Absorptionsbande eines Farbstoffs, der in einem organischen Glas oder Polymer in Spuren eingebettet ist. Das Schema unten soll das Prinzip des photochemischen Lochbrennens veranschaulichen. Mehr darüber berichten D. Haarer und J. Friedrich in ihrem Aufsatz auf Seite 96 ff.



Aufsätze

Als äußerst fruchtbar für die Organometallchemie hat sich das von Roald Hoffmann entwickelte isolobale Modell erwiesen („lobe“ = Orbitallappen). Es ermöglicht einerseits das Verständnis vieler kompliziert erscheinender Reaktionen und andererseits die planmäßige Synthese neuer Verbindungen. Ein Beispiel ist die schrittweise Addition von $[\text{Pt}(\text{cod})_2]$ an 1, $\text{M} = \text{Pt}$, zum Pt_3W_2 -Komplex 2.



F. G. A. Stone*

Angew. Chem. 96 (1984) 85...96

Metall-Kohlenstoff- und Metall-Metall-Mehrfachbindungen als Liganden in der Übergangsmetallchemie: Die Isolobal-Beziehung

Eine spezielle Art der Sättigungsspektroskopie im optischen Bereich ist das photochemische Lochbrennen. Die Löcher – genauer gesagt Einkerbungen – brennt man mit Laserlicht in Absorptionsbanden von Farbstoffmolekülen, die in einer Matrix in Spuren enthalten sind. Diese Löcher sind hochempfindliche Sensoren, die Informationen über das Gast- und das Wirtssystem geben. Potentielle Anwendungen sind z. B. die Spektroskopie von Biomolekülen und die Datenspeicherung.

J. Friedrich, D. Haarer*

Angew. Chem. 96 (1984) 96...123

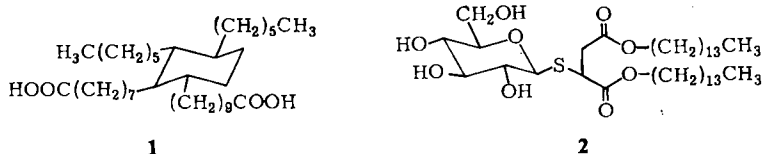
Photochemisches Lochbrennen und optische Relaxationsspektroskopie in Polymeren und Gläsern

Die passende Anordnung von Reaktionspartnern ist Voraussetzung für vektoriell ablaufende Umsetzungen. In natürlichen Membranen werden die Reaktionszentren durch Komplexe mit Proteinen fixiert. In synthetischen Vesikelmembranen gelingt dies unter anderem durch Ausrichtung von Bola-Amphiphilen (zwei Kopfgruppen) wie 1. Vesikeln aus Verbindungen mit chiralen Kopfgruppen wie 2 können Enantiomere unterscheiden.

J.-H. Fuhrhop*, J. Mathieu

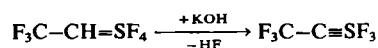
Angew. Chem. 96 (1984) 124...137

Wege zu funktionalen Vesikelmembranen ohne Proteine

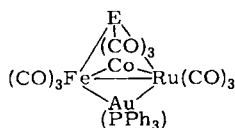


Zuschriften

Eine Kohlenstoff-Schwefel-Dreifachbindung ist in der erstmals synthetisierten Titelverbindung enthalten. Es handelt sich um ein farbloses Gas, das schnell oligomerisiert. Die starke, sehr breite Bande im IR-Gasspektrum bei 1740 cm^{-1} kann ohne Zweifel der $\text{C}\equiv\text{S}$ -Bindung zugeordnet werden.



Ein Baukasten für vierkernige Cluster enthält MePCl_2 , $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, $\text{KCo}(\text{CO})_4$, $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ und Ph_3PAuCl . Ihre stufenweise Vereinigung führt zum Cluster **1a**, in welchem die Metallatome „Butterfly“-artig vorliegen. Ähnlich ist **1b** zugänglich.



1a, E = PMe
1b, E = S

B. Pötter, K. Seppelt*

Angew. Chem. 96 (1984) **138**

Trifluorethylidinschwefeltrifluorid,
 $\text{F}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{SF}_3$

K. Fischer, M. Müller,
H. Vahrenkamp*

Angew. Chem. 96 (1984) **138**... 139

Schrittweiser Zusammenbau eines Clusters mit vier verschiedenen Metallatomen

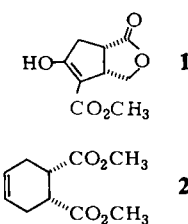
Die Isomerisierung $t\text{BuC}\equiv\text{CH} \rightarrow t\text{BuHC}=\text{C}=\text{}$ gelang am Cluster $\text{Co}_2\text{Ru}(\text{CO})_9$. Edukt und Produkt wurden durch Röntgen-Strukturanalyse charakterisiert. Plausibel erscheint die primäre Wanderung des acetylenischen H-Atoms zum Metall unter Bildung eines Acetylidkomplexes, der in einem zweiten Schritt zum Vinylidenkomplex tautomerisiert. – Derartige Reaktionen interessieren unter anderem als Modelle für katalytische Prozesse an Festkörperoberflächen.

W. Bernhardt, H. Vahrenkamp*

Angew. Chem. 96 (1984) **139**... 140

Eine „cluster-zentrierte“ Acetylen-Vinyliden-Umlagerung

Das cyclopentenoide Lacton **1** und sein Enantiomer *ent*-**1** wurden aus *meso*-Tetrahydrophthalsäureanhydrid enantiomerenrein im mol-Maßstab gewonnen. Schlüsselschritt ist die partielle Verseifung von *meso*-Tetrahydrophthalsäure-dimethylester **2** mit käuflicher Schweineleber-Esterase.

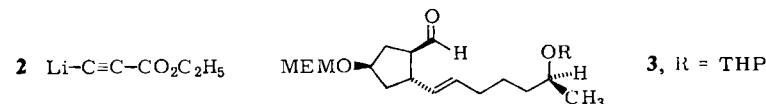
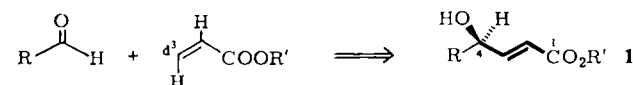


H.-J. Gais*, K. L. Lukas

Angew. Chem. 96 (1984) **140**... 141

Enantioselective und enantiokonvergente Synthese von Bausteinen zur Totalsynthese cyclopentanoider Naturstoffe

Für die in Naturstoffen weitverbreitete (*E*)-4-Hydroxy-2-alkensäureester-Teilstruktur **1** wurde eine stereoselektive Synthese ausgearbeitet. Dazu wird aus einem Aldehyd und der Li-Verbindung **2** ein 4-funktionalisierter 2-Alkinsäureester aufgebaut, den man *E*-stereoselektiv zu **1** reduziert. Der Anwendungsbereich kann am Aldehyd **3** demonstriert werden.

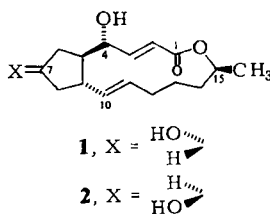


H.-J. Gais*

Angew. Chem. 96 (1984) **142**... 143

Stereoselektive Synthese von (*E*)-4-Hydroxy-2-alkensäureestern aus Aldehyden und dem d^3 -Baustein Lithiopropiolsäure-ethylester

Eine neue, leistungsfähige Strategie für die asymmetrische Totalsynthese von Brefeldin A **1** und seinem 7-Epimer **2** basiert auf den Bausteinen und Verfahren, die in den beiden vorstehenden Beiträgen beschrieben wurden.

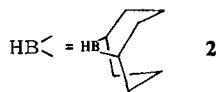
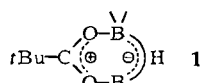


H.-J. Gais*, T. Lied

Angew. Chem. 96 (1984) **143**... 145

Asymmetrische Totalsynthese der Makrolide Brefeldin A und 7-*epi*-Brefeldin A

Einen nahezu planaren Sechsring mit 3z2e-BHB-Bindung enthält das Reaktionsprodukt **1** aus Pivalinsäure und dem Diorganohydroboran **2** (9-Borabicyclo[3.3.1]nonan, 9-BBN). Verbindungen wie **1** sind vermutlich erste Zwischenstufen bei der Reduktion von Carbonsäuren mit Boranen.

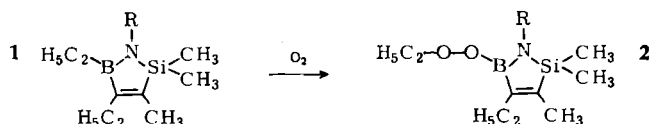


P. Idelmann, G. Müller, W. R. Scheidt, W. Schüßler, K. Seevogel, R. Köster*

Angew. Chem. 96 (1984) **145**...146

Cyclische Carbonsäure-Organobor-Verbindungen mit BHB-Brückenbindung

Destillierbare fünfgliedrige Heterocyklen mit EtOOC-Gruppe wie **2** entstehen durch Autoxidation der entsprechenden EtB-Verbindungen **1**. Je nach Elementkombination und Oxidationsmittel lassen sich die Heterocyklen auch zu EtOB-Spezies oder zu Sechsringen mit zusätzlichem Ring-O-Atom umsetzen.



R. Köster*, G. Seidel

Angew. Chem. 96 (1984) **146**...147

Thermisch stabile Ethylperoxybor-Gruppierung durch regioselektive Autoxidation

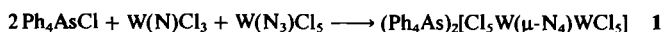
Die Fällung amorpher metallischer Spingläser aus Lösungen ist eine neue, verallgemeinerungsfähige Methode. Hauptgruppenmetall-Polyanionen wie SnTe_4^{4-} werden dabei durch Übergangsmetall-Kationen oxidiert. Das am besten untersuchte Beispiel ist Fe_2SnTe_4 . Es bildet sich sofort beim Zusammengeben methanolischer Lösungen von wasserfreiem FeBr_2 und K_4SnTe_4 bei -20°C als schwarzer Niederschlag. Der spezifische elektrische Widerstand von Preßlingen ist gering. In Gegenwart starker Donorliganden werden selektiv die Fe-Te-Bindungen gespalten. Festes $[\text{Fe}(\text{en})_2]\text{SnTe}_4$ (orange) ist ein Isolator.

R. C. Haushalter*, C. M. O'Connor, J. P. Haushalter, A. M. Umarji, G. K. Shenoy

Angew. Chem. 96 (1984) **147**...148

Synthese neuartiger amorpher metallischer Spingläser M_2SnTe_4 ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$): Solvensinduzierte Metall-Isolator-Umwandlungen

Einen planaren N_4 -Stern, der an zwei Zacken mit WCl_5 -Einheiten verbunden ist, enthält der neue Komplex **1**. Dieses erste Isotetrazen-Derivat eines Übergangsmetalls wurde durch Röntgen-Strukturanalyse charakterisiert. Derartige Verbindungen sind Vorläufer NN-verbrückter Komplexe.



W. Massa, R. Kujanek, G. Baum, K. Dehnicke*

Angew. Chem. 96 (1984) **149**

$(\text{Ph}_4\text{As})_2[\text{Cl}_5\text{W}(\mu\text{-N}_4)\text{WCl}_5]$, ein μ -Isotetrazenido(4-)-Komplex von Wolfram(VI)

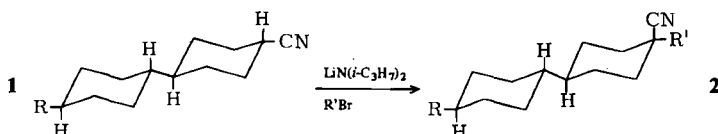
Die Aussagekraft von ^{13}C - ^{13}C -Kopplungskonstanten konnte bisher kaum genutzt werden, weil sie in Molekülen mit natürlichem ^{13}C -Gehalt nur sehr schwierig zu messen waren. Anwendung der „Incredible Natural Abundance Double Quantum Transfer Experiment“-Methode verbesserte die Situation. Die Kombination dieser Methode mit einer effektiven Pulsfolge für die Protonenentkopplung ermöglicht jetzt Routinemessungen von $J(^{13}\text{C}, ^{13}\text{C})$.

P. Bolte, M. Klessinger*, K. Wilhelm

Angew. Chem. 96 (1984) **149**...150

^{13}C -NMR-INADEQUATE-Spektrum mit Breitbandentkopplung durch Supercyclen

Flüssigkristalle trotz einer axialen Cyangruppe bilden die Verbindungen **2**, die aus Edukten **1** mit äquatorialer Cyangruppe hergestellt wurden. Nach bisherigen Theorien ist zwar das flüssigkristalline Verhalten von **1**, nicht aber das von **2** zu erklären.



R. Eidenschink*, G. Haas, M. Römer, B. S. Scheuble

Angew. Chem. 96 (1984) **151**

Flüssigkristalline 4-Bicyclohexylcarbo-nitrile mit außergewöhnlichen physikalischen Eigenschaften

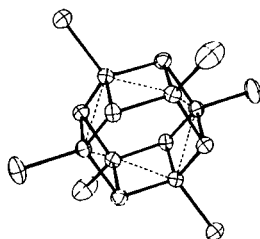
Die Struktur der Huminstoffe wurde lange Zeit kontrovers diskutiert. Speziell ihr hoher Sauerstoffgehalt war bisher nicht zu erklären. Untersuchungen in Lösung halfen nicht weiter. Die CP-MAS- ^{13}C -NMR-Spektroskopie ermöglichte nun bei den Feststoffen eine genaue Zuordnung der Strukturelemente. Aliphatische Teilstrukturen bilden demnach das Grundgerüst der Huminstoffe; unter den sauerstoffhaltigen Gruppen dominieren aliphatische Ether. – Diese Befunde sind auch für das Verständnis der Genese fossiler Brennstoffe von Bedeutung.

E. Bayer*, K. Albert, W. Bergmann, K. Jahns, W. Eisener, H.-K. Peters

Angew. Chem. 96 (1984) **151** ... 153

Aliphatische Polyether, Grundbausteine von natürlichen Huminstoffen: Nachweis durch Festkörper- ^{13}C -NMR-Spektroskopie

Die Herstellung des iodsubstituierten Fe–S-Clusters $[\text{Fe}_6\text{S}_6\text{I}_6]^{2-}$ **1** gelang durch Erhitzen von Fe, S_8 , I_2 und I^- im stöchiometrischen Verhältnis. **1** enthält zwei Fe_3S_3 -Sechsringe, die über sechs Fe–S-Bindungen verknüpft sind. Analog wurden die bekannten Cluster $[\text{Fe}_2\text{S}_2\text{I}_4]^{2-}$ und $[\text{Fe}_4\text{S}_4\text{I}_4]^{2-}$ gewonnen.

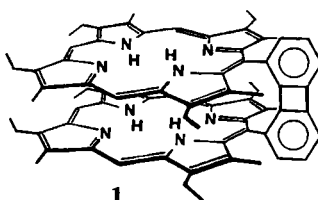


W. Saak, G. Henkel, S. Pohl*

Angew. Chem. 96 (1984) **153** ... 154

Ein neuer Weg zu Eisen-Schwefel-Clustern: Synthese und Struktur von $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_2\text{Fe}_6\text{S}_6\text{I}_6$

Die hohe Bildungstendenz des Porphyringerüsts ermöglichte den Aufbau der Titelverbindung **1** durch sukzessive Umsetzung von Biphenylendicarbaldehyd mit einem Pyrrol- und einem Dipyrromethanderivat. **1** bildet einen Dikupfer(II)-Komplex mit noch unerklärlichen Eigenschaften.

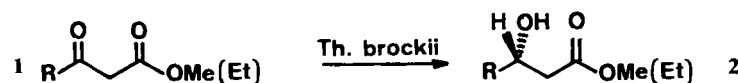


C. K. Chang*, I. Abdalmuhdi

Angew. Chem. 96 (1984) **154** ... 155

Ein Biphenylenylendiporphyrin: Zwei cofacial angeordnete Porphyrine mit Biphenylenbrücke

Ganze Zellen thermophiler Bakterien wurden erstmals bei organischen Synthesen im Laboratoriumsmaßstab eingesetzt. Die asymmetrische Reduktion einiger β -Oxoester **1** zu den Hydroxyestern **2** gelang mit guten chemischen und optischen Ausbeuten. Beispiele: $\text{R} = \text{CH}_3$ (Ethylester), C_2H_5 (Ethylester), ClCH_2 (Methylester): $ee = 80, 84$ bzw. 89% .

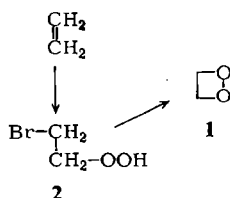


D. Seebach*, M. F. Züger, F. Giovannini, B. Sonnleitner, A. Fiechter

Angew. Chem. 96 (1984) **155** ... 156

Präparative mikrobiologische Reduktion von β -Oxoestern mit *Thermoanaerobium brockii*

Der äußerst empfindliche Stammheterocyclus 1 ließ sich nach der Kopecky-Methode bei -40°C aus **2** in CH_2Cl_2 -Lösung gewinnen. Erstmals war es nun möglich, Spektren von **1** aufzunehmen und seinen Zerfall, der unter Chemilumineszenz eintritt, zu studieren.

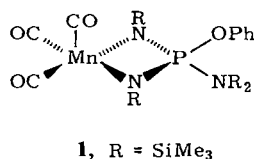


W. Adam*, W. J. Baader

Angew. Chem. 96 (1984) **156** ... 157

1,2-Dioxetan: Synthese, Charakterisierung, Stabilität und Chemilumineszenz

Der 16-Elektronen-Mangan(I)-Komplex 1 mit fünf Liganden ist erstaunlich stabil: So kann er sogar kurze Zeit an der Luft gehandhabt werden! Die Kristallstrukturanalyse weist bei **1** die Umgebung des Mangans als verzerrte quadratische Pyramide aus.



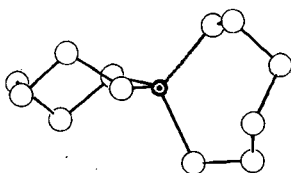
1, $\text{R} = \text{SiMe}_3$

O. J. Scherer*, J. Kerth, W. S. Sheldrick

Angew. Chem. 96 (1984) **157** ... 158

Synthese und Struktur eines fünffach koordinierten Mangan(I)-Komplexes

Als anorganische Spiroverbindung kann das Ion $[\text{S}_6\text{HgS}_6]^{2-}$ angesehen werden. Es ist der erste homoleptische Komplex mit zweizähligen S_6^{2-} -Liganden. Die Bildung solcher Ionen in alkalischen sulfidhaltigen Lösungen ist von allgemeinem chemischem (mögliche Bildung ungewöhnlicher Thiometallate), aber auch von analytischem sowie mineralogischem Interesse.

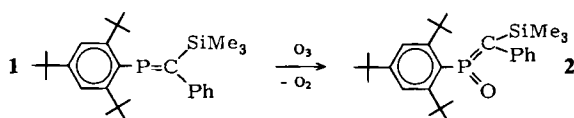


A. Müller*, J. Schimanski, U. Schimanski

Angew. Chem. 96 (1984) **158** ... 159

Isolierung einer schwefelreichen binären Quecksilber-Spezies aus einer sulfidhaltigen Lösung: $[\text{Hg}(\text{S}_6)_2]^{2-}$, ein Komplex mit S_6^{2-} -Liganden

Die Oxidation der von sperrigen Gruppen flankierten P=C-Bindung in 1 zur -P(O)=C-Gruppe in 2 gelang mit Ozon. Mit Schwefel reagiert 1 zum Thio-Analogon von 2.



R. Appel*, F. Knoch, H. Kunze

Angew. Chem. 96 (1984) **159**

Das erste stabile Methylenoxophosphoran

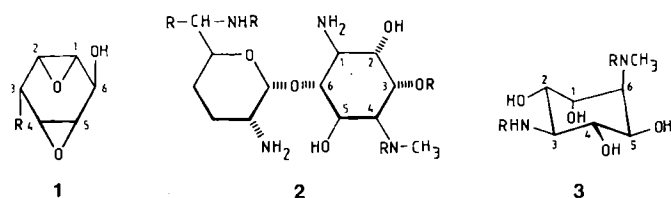
Einen überraschend einfachen Zugang zur Herstellung von Übergangsmetall-clustern bietet die Umsetzung von MCl_2 ($M = Co, Ni$) mit $PhP(SiMe_3)_2$ und PPh_3 . Dabei lassen sich $[Co_4(\mu_3-PPh)_4(PPh_3)_4]$ bzw. $[Ni_8(X)_4(\mu_4-PPh)_6(PPh_3)_4]$ ($X = Cl$ und CO) isolieren. Der paramagnetische Komplex mit $X = Cl$ enthält 116 Valenzelektronen und kann als gemischtvalenter Cluster von Ni^0 und Ni^{1+} angesehen werden.

D. Fenske*, R. Basoglu,
J. Hachgenei, F. Rogel

Angew. Chem. 96 (1984) **160**...162

Neue Cluster von Cobalt und Nickel mit Organophosphorliganden

Neue, breit wirksame Aminoglycosid-Antibiotica wie die Fortimicine 2 enthalten *cis*-1,4-(Desoxy)inosadamine als Aglycone. Mit 1, $R=OH$, als Edukt wurde eine vorteilhafte Synthese für enantiomerenreines 3-Des-*O*-methylfortamin 3, $R=H$, und geschützte Derivate sowie Analoga entwickelt.

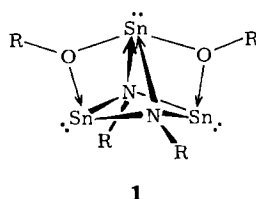


J. Schubert, R. Schwesinger,
H. Prinzbach*

Angew. Chem. 96 (1984) **162**...163

Totalsynthese eines Fortimicin-Aglycons

Der neue Polycyclus $Sn_3N_2O_2$ bildet das Gerüst des bis 250°C stabilen Produkts 1. Es wurde durch Reaktion von $Me_2Si(NtBu)_3Sn_2$ mit $Sn(OtBu)_2$ erhalten. 1 entsteht formal durch „Verschmelzen“ zweier trigonaler SnN_2OSn -Bipyramiden an einer SnN_2 -Fläche.

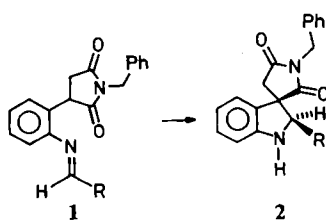


M. Veith*, W. Frank

Angew. Chem. 96 (1984) **163**...164

$Sn_3(NtBu)_2(OtBu)_2$, ein Molekül mit neuartigem, siebenatomigem, polycyclischem Gerüst

Die Cyclisierung des prochiralen Edukts 1 zum fast enantiomerenreinen Produkt 2, $R=n-Pr$, gelang in Gegenwart des chiralen Katalysators aus *n*-BuLi und *N*-Methylephedrin 3. (+)-3 führt zu (-)-2, (-)-3 zu (+)-2 (>95% ee). Dieses Ergebnis wurde allerdings bei anderem Rest R in 1 nicht erreicht.

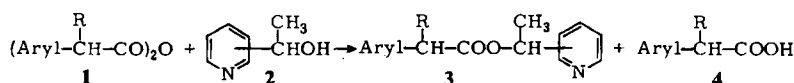


R. J. Vijn, W. N. Speckamp*,
B. S. de Jong, H. Hiemstra

Angew. Chem. 96 (1984) **165**...166

Hochenantioselektive Synthese eines 2,3-Dihydroindols mit Hilfe von *N*-Methylephedrin

Mit den chiralen Hilfsstoffen 1-*m*- und 1-*p*-Pyridylethanol 2 gelingt es, racemische α -Arylcabonsäuren (als Anhydride 1) in die Enantiomere zu spalten: Im Ester 3 ist das eine, in der Säure 4 das andere Enantiomer angereichert. Interessante Beispiele sind 2-Aryl-3-methylbuttersäuren (Pyrethroidsäuren).



H. Gärtner, U. Salz, C. Rüchardt*

Angew. Chem. 96 (1984) **166**...167

Optisch aktive α -Arylcabonsäuren durch kinetische Enantiomerentrennung: Pyrethroidsäuren

* Korrespondenzautor

Neue Bücher

Handbuch der photometrischen Analyse organischer Verbindungen

B. Kakáč und Z. J. Vejdělek

The Formation of the German Chemical Community (1720–1795)

K. Hufbauer

Grundlagen der Organischen Stereochemie

B. Testa

Electron and Ion Microscopy and Microanalysis

L. E. Murr

G. Tölg

Angew. Chem. 96 (1984) **167**

C. Meinel

Angew. Chem. 96 (1984) **168**

F. Vögtle

Angew. Chem. 96 (1984) **169**

K. Müller

Angew. Chem. 96 (1984) **169**

Neue Geräte und Chemikalien A-38

Bezugsquellen A-45

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

ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

Kuratorium:

J. Thiesing, K. H. Büchel, K. Decker, B. Franck, J.-M. Lehn,
H. Pommer, H. Schmidbaur, H. G. von Schnering,
G. Tölg, E. Vogel, A. Weiss, K. Weissmerl

Redaktion:

P. Göllitz, G. Kruse, O. Smrekar
Pappelallee 3, D-6940 Weinheim
Tel. (06201) 6023 15
Telex 465 516 vchwh d
Telefax (06201) 602328

Verlag und Anzeigenabteilung:

Verlag Chemie GmbH
Postfach 1260/1280, D-6940 Weinheim
Tel. (06201) 602-0
Telex 465 516 vchwh d
Telefax (06201) 602328

Erscheinungsweise: Monatlich.

Bestellungen richten Sie bitte an Ihre Fachbuchhandlung oder unmittelbar an den Verlag.

Adressenänderungen und Reklamationen teilen Sie bitte, je nach Weg, auf dem Sie die Zeitschrift beziehen, dem örtlichen Zeitungsamt, der Sortimentsbuchhandlung oder dem Verlag umgehend mit.

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

Preise:

Bezug durch den Verlag jährlich DM 428.00
Einzelheft DM 37.00

Für Mitglieder der Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh):

Ordentliche persönliche Mitglieder DM 208.00
Studentische Mitglieder DM 82.00
Institutionelle Mitglieder DM 328.00

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

In allen Preisen ist die Mehrwertsteuer enthalten. Versandkosten werden extra berechnet.

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

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

For U.S.A., Canada, Mexico, Central and South America: Published monthly by Verlag Chemie GmbH, Weinheim, Federal Republic of Germany. For subscribers in the U.S.A. and Canada: \$ 299.00 including postage. Second-class postage paid at Jamaica, NY.—Printed in the Federal Republic of Germany.—Airfreighted and mailed in the United States by Publications Expediting Inc., 200 Meacham Avenue, Elmont, NY 11003. Subscribers should place their orders through Verlag Chemie International Inc., 303 N.W. 12th Avenue, Deerfield Beach, FL 33441 (U.S.A.). U.S. Postmasters: Send address changes for Angewandte Chemie to Verlag Chemie International Inc., 303 N.W. 12th Avenue, Deerfield Beach, FL 33441.