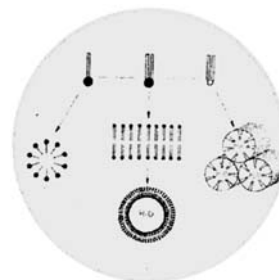


ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

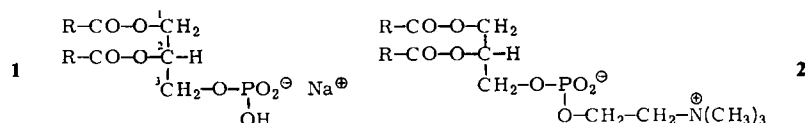
96 (1984) 4

Die Titelseite zeigt Überstrukturen von Phospholipiden in Wasser. Von links nach rechts sind Micellen, Vesikeln und „invertierte Micellen“ dargestellt, in der Mitte Lamellen. Zu welchen Gebilden die Phospholipide aggregieren, hängt von der chemischen Struktur und von physikalischen Parametern wie Oberflächenladung, Temperatur und Ionenmilieu ab. Mehr darüber berichtet H. Eibel in seinem Aufsatz auf Seite 247 ff.



Aufsätze

Biologisch aktive synthetische Phospholipide wie 1 und 2 ermöglichten neue Einblicke in die Funktionsweise biologischer Membranen. Beispielsweise reichen die Eigenschaftsunterschiede der Lipidphasen für die Steuerung von Membranprozessen aus. Eine natürliche Membran, die Blut-Hirn-Schranke, läßt sich durch Zusatz von Alkylglycerinen so verändern, daß sie für Wirkstoffe, z. B. Cytostatica, besser durchlässig wird.

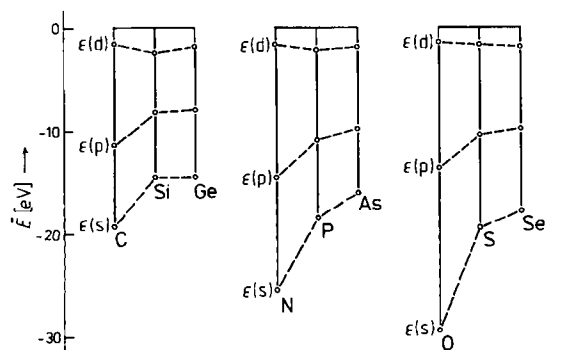


H. Eibl*

Angew. Chem. 96 (1984) **247** ... 262

Phospholipide als funktionelle Bausteine biologischer Membranen

Ein deutlicher Sprung in den Eigenschaften von Elementen tritt meistens beim Übergang von der 2. zur 3. Periode auf. Welche Erklärung bietet die Theoretische Chemie? Viele Unterschiede lassen sich bereits anhand des folgenden Befunds diskutieren: Bei Elementen der 2. Periode enthalten die Atomrümpfe nur s-AOs, und s- und p-Valenz-AOs sind etwa im gleichen räumlichen Bereich lokalisiert. Bei höheren Hauptgruppenelementen enthalten die Atomrümpfe dagegen mindestens s- und p-AOs, und die p-Valenz-AOs befinden sich deutlich weiter außen als die s-Valenz-AOs.



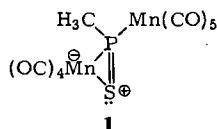
W. Kutzelnigg*

Angew. Chem. 96 (1984) **262** ... 286

Die chemische Bindung bei den höheren Hauptgruppenelementen

Zuschriften

H₃C–P=S, die erste Organophosphor-Spezies mit P^{III}S-Doppelbindung, konnte durch Enthalogenierung des Phosphorans H₃CP(S)Cl₂ mit hochreaktivem Magnesium als Zwischenstufe erzeugt werden. Diese wurde mit Mn₂(CO)₁₀ abgefangen. Im Komplex **1** ist der Ligand H₃C–P=S „side-on“ mit Mn(CO)₄ und „end-on“ über das P-Atom mit Mn(CO)₅ verknüpft.



E. Lindner*, K. Auch, W. Hiller, R. Fawzi

Angew. Chem. 96 (1984) **287**...288

Methyl(thio)phosphan: Erzeugung und Abfangreaktion mit Mn₂(CO)₁₀

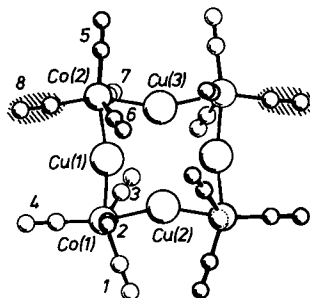
Oktaedrisch koordinierte Co^{II}- und Mo^{IV}-Spezies liegen an der Oberfläche von sulfidischen Co–Mo–Al₂O₃-Katalysatoren für die hydrierende Entschwefelung vor. Sie wurden anhand von XPE-, EXAFS- und XANES-Daten charakterisiert. Ein „Überschuß“ an Schwefel bei den Oberflächenspezies kann mit der Anwesenheit von S₂²⁻-Ionen erklärt werden. Disulfidbrücken könnten bei der Hydrosulfurierung eine Rolle spielen.

P. R. Sarode, G. Sankar, A. Srinivasan, S. Vasudevan, C. N. R. Rao*, J. M. Thomas*

Angew. Chem. 96 (1984) **288**

Röntgen-spektroskopische Untersuchungen der Oberfläche von Co–Mo–Al₂O₃-Katalysatoren für die Hydrosulfurierung

Ein neues Glied der Reihe E[Co(CO)₄]_n ist die Titelverbindung. Ihr tetramerer Aufbau mit cyclischem Cu₄Co₄-Gerüst und verzerrt tetraedrischer Anordnung der CO-Gruppen am Cobalt folgt aus einer Röntgen-Strukturanalyse. Durch den Vergleich mit dem homologen AgCo(CO)₄ läßt sich abschätzen, welche Effekte auf der unterschiedlichen Größe von Cu- und Ag-Atomen beruhen könnten.

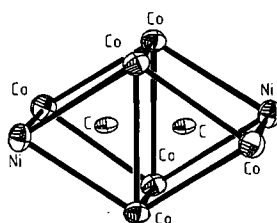


P. Klüfers*

Angew. Chem. 96 (1984) **288**...290

Herstellung und Kristallstruktur von CuCo(CO)₄: ein Carbonylheterometallkomplex mit Cu₄Co₄-Ring

Zwei C-Atome im Hohlraum eines Clusters wurden in der Titelverbindung gefunden. Der C...C-Abstand ist sehr kurz – nur 1.49 Å (zum Vergleich: CC-Einfachbindung 1.54 Å) – doch ist eine delokalisierte CC-Wechselwirkung wahrscheinlicher als eine lokalisierte, wie sich aus Betrachtungen zur Zahl der Cluster-Valenzelektronen ergibt.

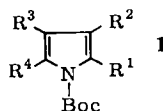


A. Arrigoni, A. Ceriotti, R. Della Pergola, G. Longoni*, M. Manassero, N. Masciocchi, M. Sansoni

Angew. Chem. 96 (1984) **290**...291

Synthese und Kristallstruktur des Dicarbido-Bimetallclusters [Co₆Ni₂C₂(CO)₁₆]²⁻

Zur Einführung der Boc-Gruppe am Pyrrol-Stickstoff gab es bisher kein allgemein anwendbares Verfahren. Die Herstellung der N-Boc-Derivate **1** aus den entsprechenden Pyrrolen gelang jetzt mit Boc₂O in Gegenwart des starken Acylierungskatalysators 4-Dimethylaminopyridin in CH₃CN oder CH₂Cl₂ bei Raumtemperatur. Die Substituenten R¹–R⁴ sind breit variierbar.

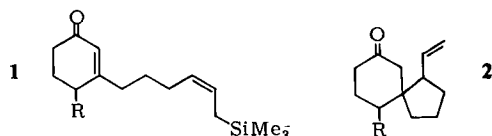


L. Grehn, U. Ragnarsson*

Angew. Chem. 96 (1984) **291**...292

Eine bequeme Methode zur Herstellung von 1-(tert-Butoxycarbonyl)pyrrolen

Der Ringschluß von Allylsilanen **1** führt in Gegenwart von EtAlCl₂ zu funktionalisierten Spiroketonen **2**. Diese Reaktion verläuft diastereoselektiv. Mit anderen Lewis-Säuren wird kein **2** erhalten.

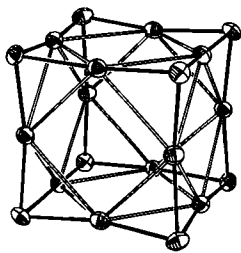


D. Schinzer*

Angew. Chem. 96 (1984) **292**...293

Diastereoselektive Synthese von Spiro[4.5]decanonen durch intramolekulare Sakurai-Reaktion

Als bisher größter Cu-S-Cluster nimmt $[\text{Cu}_{12}\text{S}_8]^{4-}$ eine Sonderstellung ein. Er ist der erste isolierte Kupfer(I)-Komplex mit ausschließlich sulfidischen Liganden. Das Ph_4P -Salz bildet sich bei der Umsetzung von $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mit EtS^- und Li_2S in Gegenwart von Ph_4PBr .

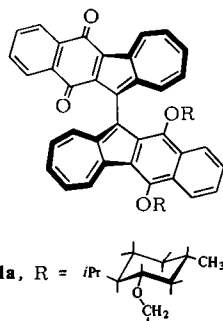


P. Betz, B. Krebs, G. Henkel*

Angew. Chem. 96 (1984) **293**...294

$[\text{Cu}_{12}\text{S}_8]^{4-}$: ein geschlossener binärer Kupfer(I)-sulfid-Käfig mit kubooktaedrischer Metall- und kubischer Schwefelanordnung

Neuartige chinoid-hydrochinoide Verbindungen – die Binaphthoazulen-Derivate **1** – konnten aus den entsprechenden Dialkoxynaphthoazulen hergestellt werden. Die Verbindungen **1** weisen ein strukturspezifisches Rotamerengleichgewicht auf. **1a** liegt als Diastereomergemisch (65 : 35, 30% *de*) vor.

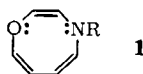


J. Bindl, G. Pilidis, J. Daub*

Angew. Chem. 96 (1984) **294**...296

Chirale Elektronentransferverbindungen: Bi-naphtho[2,3-*a*]azulenchinon und Bi-naphtho[2,3-*a*]azulenhydrochinonderivate durch oxidative Kupplung

Ja! lautet die Antwort auf die Frage in der Überschrift: Die Stammverbindung **1**, R=H, ist nach ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten diatrop. Bei Derivaten mit *N*-Donorsubstituenten ist der Heterocyclus diatrop und planar, bei Derivaten mit *N*-Acceptorsubstituenten dagegen weder planar noch diatrop.

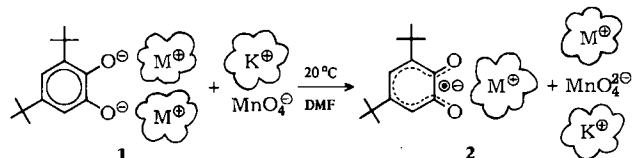


B. Zipperer, D. Hunkler, H. Fritz, G. Rihs, H. Prinzbach*

Angew. Chem. 96 (1984) **296**...297

4*H*-1,4-Oxazocin, ein planar-diatropes 10π-Dihetero[8]annulen?

Die Einelektronen-Reduktion von MnO_4^- zu MnO_4^{2-} gelingt in wasserfreiem Milieu mit Dialkalimetall-catecholaten **1** in Gegenwart von Kronenethern. Das dabei entstehende Semichinon-Radikalanion **2** wurde unter anderem durch ENDOR-Spektroskopie und Cyclovoltammetrie nachgewiesen (M=Li, Na, K).



H. Bock*, D. Jaculi

Angew. Chem. 96 (1984) **298**...299

Oxidationsreaktionen mit „nackten“ Permanganat-Ionen unter aprotischen Bedingungen

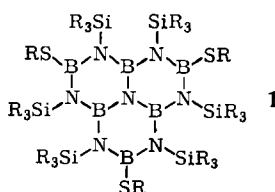
Wichtige Informationen über den Mechanismus von Redoxreaktionen sind aus Untersuchungen der Elektrochemilumineszenz (ECL) zu gewinnen. Bisher gibt es erst wenige derartige Studien an Metallkomplexen. Aus dem ECL-Spektrum von $[\text{Pt}_2(\text{P}_2\text{H}_2\text{O}_5)_4]^{4-}$ (A^{4-}) lassen sich in Verbindung mit anderen Beobachtungen unter anderem Schlüsse über die Pt-Pt-Bindungsordnung in A^{3-} , A^{4-} und A^{5-} , die Lebensdauern des oxidierten (A^{3-}) und des reduzierten Komplexes (A^{5-}) sowie die Redoxpotentiale ziehen.

A. Vogler*, H. Kunkely

Angew. Chem. 96 (1984) **299**...300

Elektrochemilumineszenz von Tetrakis(diphosphonato)diplatinat(II)

Ein neues System mit anellierten BN-Sechsringen ist die Titelverbindung **1**, R=CH₃. Sie entsteht überraschend einfach in hoher Ausbeute aus $\text{B}(\text{SR})_3$ und $\text{R}_3\text{Si}-\text{N}(\text{SnR}_3)_2$. **1** ist als Folge der sperrigen Substituenten an der Peripherie nicht planar.

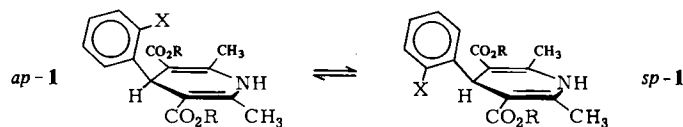


T. Gasparis-Ebeling, H. Nöth*

Angew. Chem. 96 (1984) **301**

Synthese und Struktur eines B_6N_7 -Phenylens

Hinweise auf die „pharmakologisch aktive Konformation“ der Herztherapeutica 1 wurden durch ^1H -NMR-Untersuchungen an Modellverbindungen erhalten. Demnach existiert ein sich rasch einstellendes Rotameren-Gleichgewicht zwischen der (weit bevorzugten) synperiplanaren und der antiperiplanaren Form von 1. Nifedipin 1, $\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{X} = \text{NO}_2$, hat als Wirkstoff in Adalat® große Bedeutung erlangt.



S. Goldmann*, W. Geiger

Angew. Chem. 96 (1984) **302**

Rotationsbarriere von 4-Aryl-1,4-dihydropyridinen (Ca-Antagonisten)

Bemerkungen zu Simons Aufsatz „Intermetallische Verbindungen und die Verwendung von Atomradien zu ihrer Beschreibung“ – Zelldimensionen von Phasen mit einer bestimmten Kristallstruktur bilden nicht allgemein einen homogenen Datensatz

E. Hellner*, W. B. Pearson*

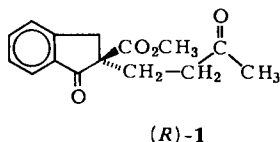
Angew. Chem. 96 (1984) **302** ... 304

Intermetallische Verbindungen und die Verwendung von Atomradien zu ihrer Beschreibung – Replik

A. Simon*

Angew. Chem. 96 (1984) **304**

Optische Induktionen bis 66% ee wurden bei der Michael-Addition von Methylvinylketon an 1-Oxo-2-indancarbonsäure-methylester zu (*R*)-1 erreicht. Als Katalysator verwendet wurde dabei $\text{Co}(\text{acac})_2/(\text{+})\text{-(nn)}$; $\text{nn} = \text{H}_2\text{NCPH-CPhHNH}_2$. Je nach den Bedingungen kann auch das (*S*)-Enantiomer erhalten werden. Mit dem Komplex $\text{Co}(\text{acac})_2[(\text{--})\text{-(nn)}]$ entsteht (*S*)-1.

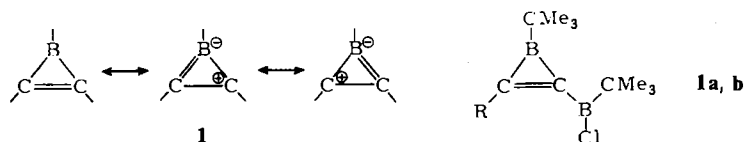


H. Brunner*, B. Hammer

Angew. Chem. 96 (1984) **305** ... 306

Enantioselektive Michael-Additionen mit optisch aktiven Co^{II} /Diamin-Katalysatoren

Die einfachsten Bor-Verbindungen 1 mit aromatischem Charakter konnten jetzt durch einstufige Synthese in quantitativer Rohausbeute erhalten werden. Bei 1a, $\text{R} = t\text{Bu}$, und 1b, $\text{R} = \text{SnMe}_3$, wurde die cyclische Delokalisierung der beiden π -Elektronen NMR-spektroskopisch nachgewiesen. Das B-Atom ist sehr stark abgeschirmt, die C-Atome im Ring sind deutlich entschirmt.

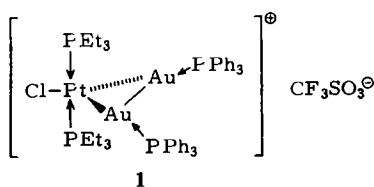


C. Pues, A. Berndt*

Angew. Chem. 96 (1984) **306** ... 307

1-*tert*-Butylborirene

Bei einem neuen Typ von Austauschreaktionen an Monohydridoplatin-Komplexen *trans*- $\text{PtH}(\text{Cl})\text{L}_2$ (L = Phosphan) wird H^+ durch Au_2L_2 ersetzt. 1 ist die erste Verbindung mit Pt–Au-Bindungen. Die PtAu_2 -Einheit bildet ein gleichschenkliges Dreieck.

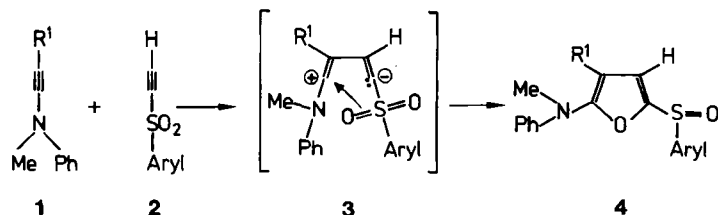


P. Braunstein*, H. Lehner, D. Matt, A. Tiripicchio, M. Tiripicchio-Camellini

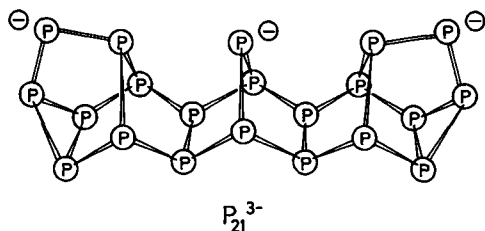
Angew. Chem. 96 (1984) **307** ... 308

Synthese des ersten Pt–Au-Clusters durch unerwarteten H^+ -Austausch an *trans*- $\text{PtH}(\text{Cl})\text{L}_2$

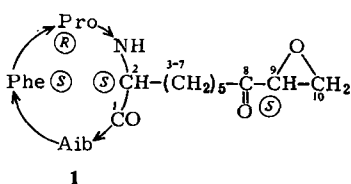
Keine Cyclobutadiene, sondern Furane 4 sind die Endprodukte der Umsetzung einiger 1-Alkinylaniline **1** mit Sulfonylacetylenen **2**. Wenn sich auch Cyclobutadiene als Zwischenstufen nicht ausschließen lassen, erscheint doch der unten skizzierte Weg über **3** plausibler.



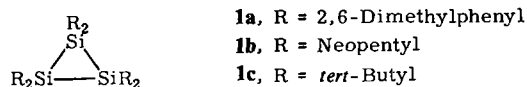
Die größte bisher bekannte $P_n(m)$ -Spezies ist das Henicosaphosphid($3-$). Die Struktur des Ions ist durch $2D-^{31}P$ -NMR-Spektroskopie gesichert.



Das Tetrapeptid Chlamydocin 1 ist in vitro eines der wirkungsvollsten Cancerostatica. Bei der stereoselektiven Synthese wurde das Chiralitätszentrum in Position 9 aus natürlicher Weinsäure aufgebaut. Das Chiralitätszentrum in α -Stellung konnte durch enantioselektive Hydrierung aus der Dehydroaminosäure erhalten werden.



Ein Cyclotrisilan mit bemerkenswerten Eigenschaften ist die Titelverbindung **1c**. Anders als **1a** und **1b** ist **1c** leicht zugänglich, gegen Luft stabil und unzersetzt bis zum Schmelzpunkt (180°C) zu erhitzen. Nach Bindungslängen und -winkeln zu urteilen, ist **1c** sehr stark gespannt und energiereich; einmal gebildet, wird es jedoch von den *t*Bu-Gruppen hervorragend abgeschirmt.



G. Himbert*, S. Kosack, G. Maas

Angew. Chem. 96 (1984) **308**...309

2-Amino-5-sulfinylfurane aus Sulfonylacetylenen und Inaminen

M. Baudler*, D. Düster, K. Langerbeins, J. Germeshausen

Angew. Chem. 96 (1984) **309**...310

Na₃P₂₁ und Li₃P₂₁, die ersten Polyphosphide mit isolierten P₂₁³⁻-Baugruppen

U. Schmidt*, A. Lieberknecht, H. Griesser, F. Bartkowiak

Angew. Chem. 96 (1984) **310**...311

Stereoselektive Totalsynthese von Chlamydocin und Dihydrochlamydocin

A. Schäfer, M. Weidenbruch*, K. Peters, H. G. von Schnering*

Angew. Chem. 96 (1984) **311**...312

Hexa-*tert*-butylcyclotrisilan, ein gespanntes Molekül mit ungewöhnlich langen Si-Si- und Si-C-Bindungen

* Korrespondenzautor

Neue Bücher

Ozonation in Organic Chemistry, Vol. 2
P. S. Bailey

R. Huisgen
Angew. Chem. 96 (1984) **313**

Encyclopaedia of the Terpenoids
J. S. Glasby

F. Bohlmann
Angew. Chem. 96 (1984) **313**

Neue Geräte und Chemikalien A-96

Bezugsquellen A-106

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