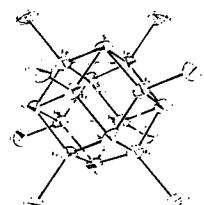


ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

96 (1984) 11

Die Titelseite zeigt die Struktur des $\text{Fe}_8\text{S}_8\text{I}_8^{3-}$ -Ions. Die acht Eisenatome bilden einen nahezu idealen Würfel; mit den über den Würfelflächen μ_4 -gebundenen sechs Schwefelatomen ergibt sich ein fast reguläres Dodekaeder mit zwölf Vierecksflächen. Die Eisenatome sind unter Berücksichtigung der terminalen Iodatome schwach verzerrt tetraedrisch koordiniert. Über Synthese, Struktur und Bedeutung dieses als Modell für das aktive Zentrum des FeMo-Proteins der Nitrogenase interessanten Clusterions berichten S. Pohl und W. Saak in ihrer Zuschrift auf S. 886f.



Aufsätze

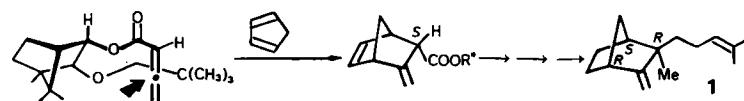
Zur wichtigsten Methode in der elektroanalytischen Chemie wurde die Cyclovoltammetrie, weil die Meßtechnik nicht sehr aufwendig und die Auswertung der Ergebnisse relativ einfach ist. Cyclovoltammetrisch lassen sich Informationen über die Thermodynamik von Redoxprozessen und die Kinetik heterogener Elektronentransferreaktionen sowie daran angekoppelter homogener chemischer Reaktionen gewinnen.

J. Heinze*

Angew. Chem. 96 (1984) 823 ... 840

Cyclovoltammetrie - die „Spektroskopie“ des Elektrochemikers [Neue analytische Methoden (25)]

In einem Schritt lassen sich bis zu vier Asymmetriezentren mit voraussagbarer relativer und absoluter Konfiguration mit der asymmetrischen Diels-Alder-Reaktion aufbauen. Ihr Potential zeigt sich vor allem bei Synthesen von Naturstoffen, z. B. (–)- β -Santalen **1**, einem Sandelholz-Inhaltsstoff.

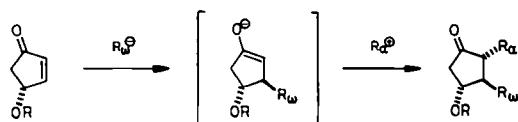


Neue Verfahren zur enantioselektiven Reduktion prochiraler Carbonylverbindungen, zur konjugierten Addition von Organokupfer-Verbindungen an α,β -Enone und zur doppelten vicinalen CC-Verknüpfung wurden entwickelt, um die unten skizzierte Dreikomponenten-Kupplung effektiv zu gestalten. Diese Strategie ermöglicht einen vielseitig abwandelbaren Zugang zu natürlichen Prostaglandinen und synthetischen Analoga.

W. Oppolzer*

Angew. Chem. 96 (1984) 840 ... 854

Asymmetrische Diels-Alder- und En-Reaktionen in der Organischen Synthese [Neue synthetische Methoden (48)]



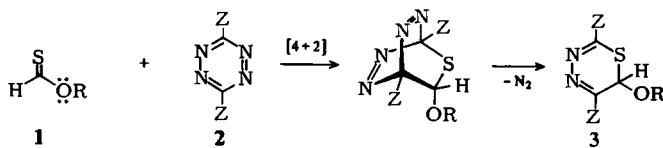
R. Noyori*, M. Suzuki

Angew. Chem. 96 (1984) 854 ... 882

Prostaglandin-Synthesen durch Dreikomponenten-Kupplung [Neue synthetische Methoden (49)]

Zuschriften

Daß Diels-Alder-Reaktionen mit **inversem Elektronenbedarf** auch mit Thiocarbonylverbindungen durchführbar sind, konnte jetzt erstmals mit donor-substituierten Verbindungen wie **1** gezeigt werden. Ihre [4+2]-Cycloaddition mit acceptorsubstituierten Tetrazinen **2** führt unter N₂-Abspaltung zu Thiadiazinen **3**, die je nach Substitutionsmuster mehr oder weniger leicht zu Pyrazolen und Schwefel fragmentieren.



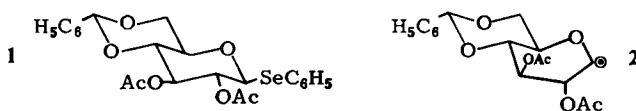
Ein **Fe₈S₆-Dodekaeder** mit zwölf Vierecksflächen und einem zentralen **Fe₈-Würfel** liegt im neuen **Fe₈S₆I₈⁰-Ion** vor. Die Synthese dieses auf dem Titelblatt gezeigten Eisen-Schwefel-Clusterions gelingt durch Umsetzung von **[Et₄N][Fe₈S₆I₆]** mit Eisen, Ammoniumiodid und Iod.

G. Seitz*, R. Mohr, W. Overheu,
R. Allmann, M. Nagel

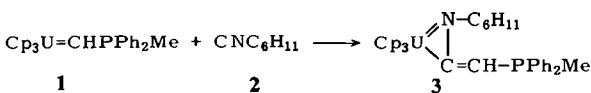
Angew. Chem. 96 (1984) **885** ... 886

Donor-substituierte Thiocarbonylverbindungen als Heterodienophile bei [4+2]-Cycloadditionen mit **inversem Elektronenbedarf**

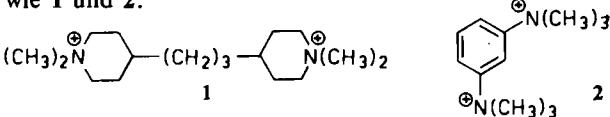
Ein **Übergang von der Sessel- in die Boot-Konformation** findet statt, wenn Glucoside wie **1** in Glucosyl-Radikale **2** überführt werden. Diese Vorzugs-Konformation wird wegen des radikalstabilisierenden Effekts der coplanaren Anordnung von β -CO-Bindung und halbbesetztem Orbital eingenommen. Die Befunde interessieren für die stereoselektive radikalische CC-Verknüpfung bei der Synthese von C-Glycosiden.



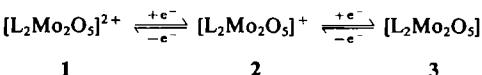
Das **rote kristalline Azauranacyclopropen** **3** – unter Inertgas oder im Vakuum monatelang stabil – entsteht bei Umsetzung des Carbenuran-Komplexes **1** mit Cyclohexylisocyanid **2** in 53% Ausbeute. **3** ist das erste vollständig charakterisierte Produkt einer Einschiebung eines Isocyanids in eine Metall-Kohlenstoff-Doppelbindung.



Wo andere neue massenspektrometrische Methoden wie **SIMS, FAB und Laserdesorption** versagen, führt die Thermospray(TSP)-Massenspektrometrie zum Erfolg. Dies schonende Verfahren zur Ionisierung thermisch labiler Verbindungen ermöglicht den direkten Nachweis diquartärer Ammonium-Ionen wie **1** und **2**.



Durch chemische oder elektrochemische Reduktion erhält man aus dem zweikernigen **Mo^{VI}-Komplexion** **1** das gemischvalente **Mo^{V/V}-Ion** **2**, das zur **Mo^V-Spezies** **3** reduziert werden kann. **2** ist der erste zweikernige μ -oxoverbrückte **Mo^{V/V}-Komplex**. Derartige Systeme werden als aktive Zentren der Enzyme Nitrat-Reduktase sowie Sulfit- und Xanthin-Oxidase diskutiert.



S. Pohl*, W. Saak

Angew. Chem. 96 (1984) **886** ... 887

Ein neuer Eisen-Schwefel-Cluster mit zentralem **Fe₈-Würfel**: Synthese und Struktur von **(Et₄N)₃Fe₈S₆I₈ · 2CH₂Cl₂**

J. Dupuis, B. Giese*, D. Rüegge,
H. Fischer, H.-G. Korth, R. Sustmann

Angew. Chem. 96 (1984) **887** ... 888

Konformation von Glycosyl-Radikalen: Radikalstabilisierung durch β -CO-Bindungen

R. E. Cramer*, K. Panchanatheswaran,
J. W. Gilje*

Angew. Chem. 96 (1984) **888** ... 889

Isocyanid-Einschiebung in eine Uran-Kohlenstoff-Doppelbindung

G. Schmelzeisen-Redeker,
U. Giessmann, F.-W. Röllgen*

Angew. Chem. 96 (1984) **889** ... 890

Thermospray-Massenspektrometrie zur Untersuchung diquartärer Ammoniumsalze

K. Wieghardt*, G. Backes-Dahmann,
W. Herrmann, J. Weiss

Angew. Chem. 96 (1984) **890** ... 891

Zweikerniger, gemischvalenter **Mo^{V/V}-Komplex**; Kristallstruktur von **(C₉H₂₁N₃)₂Mo₂^{V/V}O₅(Br₃)₂**

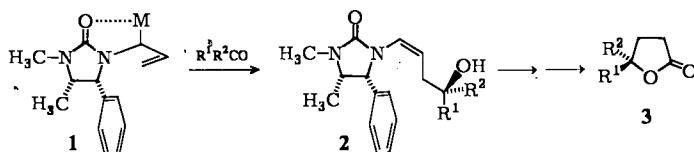
Eine Butadienyl-Brücke zwischen zwei Nickelatomen, die außerdem noch N-Liganden vom Typ der Diazadiene tragen, bildet sich aus einkernigen Diaza-diennickel-Komplexen mit disubstituierten Acetylenen. Das Substitutionsmuster der C₄-Brücke gleicht dem des aus denselben Edukten gebildeten Cyclooctatetraens. Die Befunde sind ein weiterer Hinweis auf zweikernige Katalysatoren bei der COT-Bildung aus Alkinen.

R. Diercks, L. Stamp, J. Kopf,
H. tom Dieck*

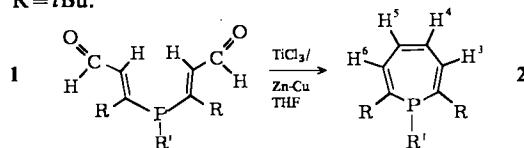
Angew. Chem. 96 (1984) 891 ... 895

Elementarschritte der katalytischen 1-Alkin-Verknüpfung zu substituierten Cyclooctatetraenen

Zahlreiche Lactone sind wichtige Pheromone, Riechstoffe oder chirale Synthesebausteine. Die enantioselektive Synthese von Lactonen des Typs 3 gelang nun mit den leicht zugänglichen chiralen Allyltitanverbindungen 1 und *ent*-1 durch sukzessive Addition an Aldehyde und Ketone, saure Hydrolyse und Oxidation.



Reduktive Cyclisierung des Dialdehyds 1 durch McMurry-Reaktion ist der Schlüsselschritt der Synthese der Titelverbindung 2. Nach dem ¹H-NMR-Spektrum liegt 2 in der Bootkonformation vor. Die *tert*-Butylgruppen in den Positionen 2 und 7 verhindern eine Isomerisierung zur Norcaradien-analogen Struktur und damit auch die leichte thermische Zersetzung. R' = Ph, R = *t*Bu.



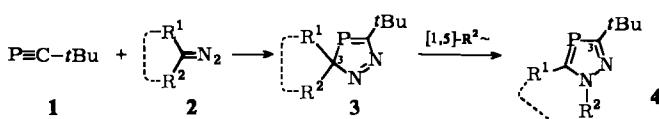
Eine neue Klasse zweikerniger Amidokomplexe, die doppelt deprotoniertes 1,8-Diaminonaphthalin als verbrückenden bisdihapto-Liganden enthalten, wurde erschlossen. Die Titelverbindung entsteht durch sukzessive Umsetzung von [Rh(acac)(CO)₂] mit 1,8-C₁₀H₆(NH₂)₂, PPh₃ und I₂, wobei alle Zwischenstufen isoliert werden.

G. Märkl*, W. Burger

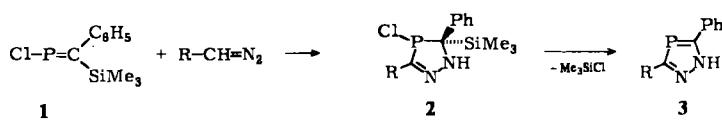
Angew. Chem. 96 (1984) 896 ... 897

2,7-Di-*tert*-butyl-1-phenyl-1*H*-phosphepin – das erste stabile, monocyclische Phosphepin

Eine Vielzahl neuer, fünfgliedriger Phosphorheterocyclen wird durch Cycloadditionen des Phosphaalkins 1 mit 1,3-dipolaren Verbindungen zugänglich. So entstehen durch Umsetzung von 1 mit Diazoverbindungen 2 über die Zwischenstufen 3 die neuen 1*H*-1,2,4-Diazaphosphole 4. Die hohe Reaktivität des Phosphaalkins 1 steht in krassem Gegensatz zur Reaktionsträgheit von Nitrilen.



Spontane Aromatisierung zu den 1*H*-1,2,4-Diazaphospholen 3 zeigen die primären Cycloaddukte 2 der Umsetzung des Phosphaalkens 1 mit Diazoalkanen. Die Regioselektivität der [3 + 2]-Cycloaddition entspricht der Polarität der P=C-Bindung. Die Diazaphosphole 3 lassen sich mit *n*BuLi deprotonieren und die entstehenden Anionen alkylieren.



L. A. Oro*, M. J. Fernández, J. Modrego, C. Foces-Foces, F. H. Cano

Angew. Chem. 96 (1984) 897 ... 898

Di(μ -amido)dirhodium-Komplexe und Struktur von [Rh₂(μ -(NH)₂naphth)I₂(CO)₂(PPh₃)₂]

W. Rösch, M. Regitz*

Angew. Chem. 96 (1984) 898 ... 899

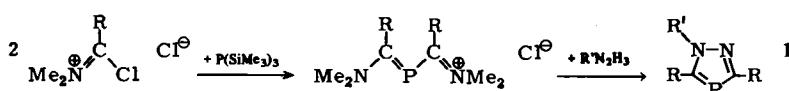
[3 + 2]-Cycloadditionsreaktionen eines stabilen Phosphaalkins – Übergang von einfach zu zweifach koordiniertem Phosphor

G. Märkl*, I. Trötsch

Angew. Chem. 96 (1984) 899 ... 901

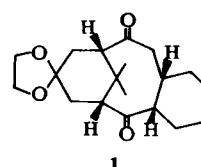
1*H*-1,2,4-Diazaphosphole durch [3 + 2]-Cycloaddition von Diazoalkanen an Phosphaalkene

P-Atome in der gleichen Bindungssituation wie in Phosphabenzol haben die 1*H*-1,2,4-Diazaphosphole 1. Es überrascht daher nicht, daß sich 1 auf einem zweistufigen Weg herstellen läßt, der im ersten Schritt an die klassische Phosphabenzol-Synthese erinnert.

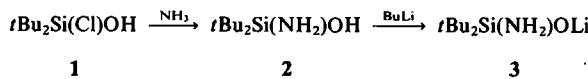


Anwendung als ionenleitendes Material verspricht die Titelverbindung, die sich aus AgMnO_4 und Ag_2O (1:1) bei 970°C unter 5 kbar O_2 herstellen läßt. Das Mn_8O_{16} -Gerüst bildet kanalartige Hohlräume aus flächenverknüpften Würfeln. Die Ag^+ -Ionen besetzen die Flaschenhälse dieses eindimensionalen Diffusionskanals als regulären Gitterplatz. Dies ist der erste Fall quadratisch-planar koordinierter Ag^+ -Ionen.

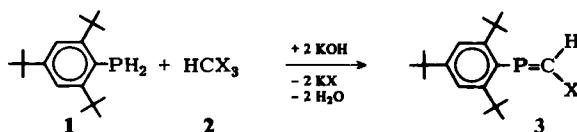
Taxane, wegen ihrer antileukämischen und antitumoralen Wirkung von aktuellem Interesse, kommen in Pflanzen der Familie Taxaceae vor. Das stark gespannte tricyclische Taxangerüst 1 konnte stereoselektiv durch eine Variante der de-Mayo-Reaktion erhalten werden.



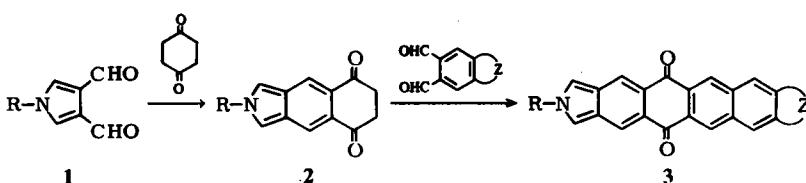
Weder inter- noch intramolekulare NH_3 - oder H_2O -Abspaltung findet beim ersten stabilen Aminosilanol, 2, statt, 2, das aus dem Chorsilanol 1 und Ammoniak entsteht, reagiert mit BuLi zu 3, das in der Gasphase und im festen Zustand tetramer ist.



Bisher nicht zugängliche C-halogenierte Phosphaalkene 3 können jetzt in Analogie zu der seit langem bekannten Isocyanid-Reaktion aus dem Phosphan 1 erhalten werden. 3, $\text{X} = \text{Br}$, ist das erste Phosphaalken, von dem *E*- und *Z*-Isomer rein isoliert werden konnten.



Nach dem „Bausteinprinzip“ kann die cyclisierende Kondensation von hetero- und carbocyclischen 1,2-Dicarbaldehyden wie 1 mit 1,2-difunktionellen CH-aciden Verbindungen zum Aufbau oligocyclischer Hetarene, z. B. 2 und 3 genutzt werden. Solche anellierten Systeme sind im Gegensatz zur Stammverbindung 2*H*-Isoindol thermisch bemerkenswert stabil, reagieren aber prinzipiell gleich, z. B. in Cycloadditionen.



A. Schmidpeter*, A. Willhalm

Angew. Chem. 96 (1984) 901 ... 902

1*H*-1,2,4-Diazaphosphole über 2-Phosphaallylchloride

F. M. Chang, M. Jansen*

Angew. Chem. 96 (1984) 902 ... 903

$\text{Ag}_{1.8}\text{Mn}_8\text{O}_{16}$: Quadratisch-planar koordinierte Ag^+ -Ionen in den Kanälen einer neuartigen Hollanditvariante

H. Neh, S. Blechert*, W. Schnick, M. Jansen

Angew. Chem. 96 (1984) 903 ... 904

Ein neuer Zugang zum Taxangerüst

O. Graalmann, U. Klingebiel*, W. Clegg, M. Haase, G. M. Sheldrick

Angew. Chem. 96 (1984) 904 ... 905

Synthese eines stabilen Aminosilanols und eines Lithium-Aminosilanats mit Cubanstruktur

R. Appel*, C. Casser, M. Immenkappel, F. Knoch

Angew. Chem. 96 (1984) 905 ... 906

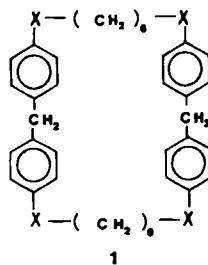
Einfache Synthese von Phosphaalkenen durch phosphoranaloge Isocyanid-Reaktion und atypische Kristallstruktur eines Tetracarbonylphosphaalkeneisen-Komplexes

R. P. Kreher*, J. Pfister

Angew. Chem. 96 (1984) 906 ... 907

Oligocyclische Hetarene mit chinoider Struktur; Synthese durch sequenzielle cyclisierende Kondensation

Das durch Methylierung zum Tetraammoniumsalz auch in neutralen wäßrigen Lösungen einsetzbare Azacyclophan **1** kann Naphthalinderivate unter durchgehender *anti*-Konfiguration der Kette aufnehmen. Durch „NMR-Verschiebungstitration“ können die Komplexierungsenergien bestimmt werden. $\text{X} = {}^6\text{NMe}_2\text{Cl}^\ominus$.



H.-J. Schneider*, K. Philippi,
J. Pöhlmann

Angew. Chem. 96 (1984) 907 ... 909

Struktur- und Lösungsmittelabhängigkeiten bei der Komplexierung lipphiler Substrate in einem wasserlöslichen Azacyclophan

Der auf Silicagelschichten immobilisierte Makrocyclus **1** (siehe vorstehende Zuschrift) ermöglicht eine neue Art des Studiums von Wirt-Gast-Wechselwirkungen. Der selektive Einschluß eines organischen Neutralmoleküls im Hohlraum des Makrocyclus beruht zum einen auf der Wechselwirkung zwischen lipphilen Teilen von Wirt- und Gastmolekül und zum anderen auf der elektrostatischen Anziehung zwischen polaren Substituenten im Substrat und den positiven Ladungen im Wirt.

Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit und Änderung des Produktverhältnisses bei nucleophilen Austauschreaktionen wird erreicht, wenn man das in den beiden vorstehenden Zuschriften beschriebene Azacyclophan **1** bei der Umsetzung ambidenter Nucleophile mit 2-Brommethylnaphthalin zusetzt. Ähnlich wie bei einem Enzym wird neben Substrat- und Produktselektivität Sättigungskinetik sowie kompetitive Inhibition beobachtet.

Eine starke Metall-Ligand- π -Rückbindung ist die Ursache der *trans*-Anordnung von Carben- und Olefinligand im Komplex **1**, für den eine Röntgenstrukturanalyse vorliegt. Aufgrund der Ligandenanordnung ist eine Cyclisierung zum Metallacyclobutan, einer wichtigen Zwischenstufe der Olefin-Metathese, nicht möglich.

$\text{Ph}_2\text{C}=\text{W}(\text{CO})_4(\eta^2\text{-trans-Cycloocten})$ **1**

H.-J. Schneider*, W. Müller, D. Güttes

Angew. Chem. 96 (1984) 909 ... 910

Dünnschichtchromatographie mit einem immobilisierten Azacyclophanderivat als analytisches Hilfsmittel und als Sonde für Wirt-Gast-Wechselwirkungen

H.-J. Schneider*, R. Busch

Angew. Chem. 96 (1984) 910 ... 911

Ein Azacyclophanderivat als Katalysator von substrat- und produktselektiven Reaktionen mit ambidenten Anionen

K. Angermund, F.-W. Grevels*,
C. Krüger, V. Skibbe

Angew. Chem. 96 (1984) 911 ... 913

Synthese und Struktur eines (Carben)(η^2 -olefin)W(CO)₄-Komplexes

* Korrespondenzautor

Neue Bücher

Römpps Chemielexikon
O.-A. Neumüller

P. Göltz
Angew. Chem. 96 (1984) 913

Ullmanns Encyklopädie der Technischen Chemie, Bd. 24
E. Bartholomé, E. Biekert, H. Hellmann, H. Ley†, W. M. Weigert†, E. Weise

U. Onken
Angew. Chem. 96 (1984) 913

NMR and Chemistry.
An Introduction to the Fourier Transform-M multinuclear Era
J. W. Akitt

R. Benn
Angew. Chem. 96 (1984) 914

Lecture Notes in Chemistry. Vol. 34:
Unified Valence Bond Theory of Electronic Structures.
Applications
N. D. Epotis

R. Zahradník
Angew. Chem. 96 (1984) 914

Environmental Carcinogens: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons
G. Grimmer

A. Seidel
Angew. Chem. 96 (1984) 915

Neue Geräte und Chemikalien A-300

Bezugsquellen A-313

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