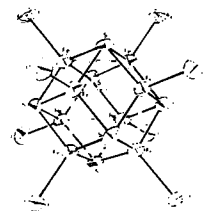


# ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben  
von der Gesellschaft  
Deutscher Chemiker

96 (1984) 11

Die Titelseite zeigt die Struktur des  $\text{Fe}_8\text{S}_6\text{I}_8^{3-}$ -Ions. Die acht Eisenatome bilden einen nahezu idealen Würfel; mit den über den Würfelflächen  $\mu_4$ -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. 886 f.



## 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

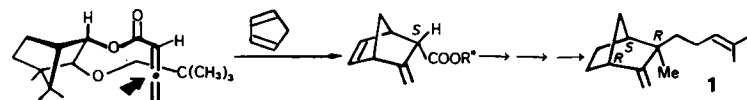
Cyclovoltammetrie – die „Spektroskopie“ des Elektrochemikers [Neue analytische Methoden (25)]

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. (–)- $\beta$ -Santalol **1**, einem Sandelholz-Inhaltsstoff.

W. Oppolzer\*

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

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

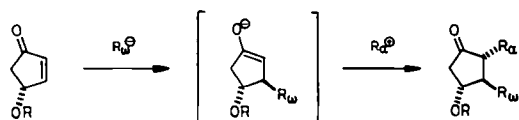


Neue Verfahren zur enantioselektiven Reduktion prochiraler Carbonylverbindungen, zur konjugierten Addition von Organokupfer-Verbindungen an  $\alpha,\beta$ -Enone und zur doppelten vicinalen CC-Verknüpfung wurden entwickelt, um die unten skizzierte Dreikomponenten-Kupplung effektiv zu gestalten. Diese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

R. Noyori\*, M. Suzuki

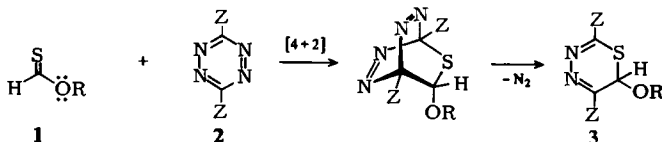
Angew. Chem. 96 (1984) **854**...882

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 N<sub>2</sub>-Abspaltung zu Thiadiazinen **3**, die je nach Substitutionsmuster mehr oder weniger leicht zu Pyrazolen und Schwefel fragmentieren.



**Ein Fe<sub>8</sub>S<sub>6</sub>-Dodekaeder mit zwölf Vierecksflächen und einem zentralen Fe<sub>8</sub>-Würfel** liegt im neuen Fe<sub>8</sub>S<sub>6</sub>I<sub>8</sub><sup>3-</sup>-Ion vor. Die Synthese dieses auf dem Titelblatt gezeigten Eisen-Schwefel-Clusterions gelingt durch Umsetzung von [Et<sub>4</sub>N][Fe<sub>6</sub>S<sub>6</sub>I<sub>6</sub>] mit Eisen, Ammoniumiodid und Iod.

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

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

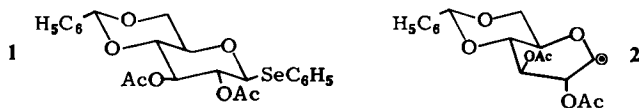
Donorsubstituierte Thiocarbonylverbindungen als Heterodienophile bei [4+2]-Cycloadditionen mit inversem Elektronenbedarf

S. Pohl\*, W. Saak

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

Ein neuer Eisen-Schwefel-Cluster mit zentralem Fe<sub>8</sub>-Würfel: Synthese und Struktur von (Et<sub>4</sub>N)<sub>3</sub>Fe<sub>8</sub>S<sub>6</sub>I<sub>8</sub> · 2 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

**Ein Übergang von der Sessel- in die Boot-Konformation** findet statt, wenn Glucoside wie **1** in Glucosyl-Radikale **2** überführt werden. Diese Vorzugskonformation 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.

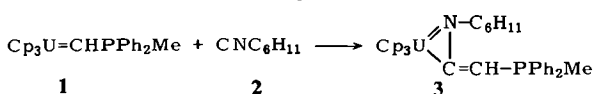


J. Dupuis, B. Giese\*, D. Rügge, H. Fischer, H.-G. Korth, R. Sustmann

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

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

**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.

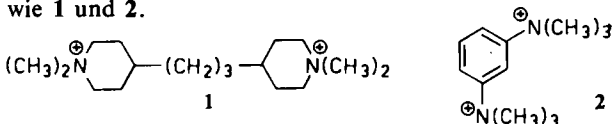


R. E. Cramer\*, K. Panchanatheswaran, J. W. Gilje\*

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

Isocyanid-Einschiebung in eine Uran-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**.

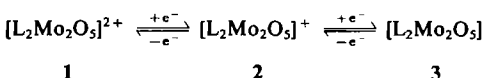


G. Schmelzeisen-Redeker, U. Giessmann, F.-W. Röllgen\*

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

Thermospray-Massenspektrometrie zur Untersuchung diquartärer Ammoniumsalze

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



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

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

Zweikerniger, gemischtvalenter Mo<sup>VI/V</sup>-Komplex; Kristallstruktur von [(C<sub>9</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub><sup>VI/V</sup>O<sub>5</sub>](Br<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

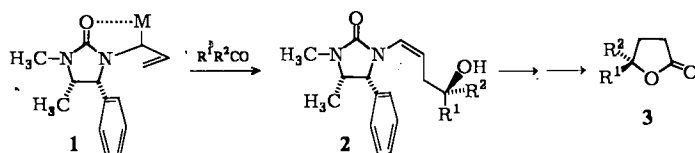
**Eine Butadiendiyl-Brücke zwischen zwei Nickelatomen**, die außerdem noch N-Liganden vom Typ der Diazadiene tragen, bildet sich aus einkernigen Diazadiennickel-Komplexen mit disubstituierten Acetylenen. Das Substitutionsmuster der C<sub>4</sub>-Brücke gleicht dem des aus denselben Edukten gebildeten 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 enantioselective 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.

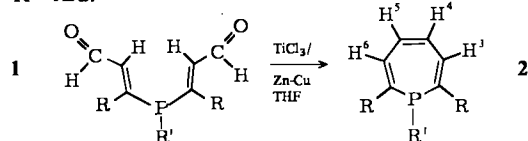


H. Roder, G. Helmchen\*, E.-M. Peters,  
K. Peters, H.-G. von Schnering

*Angew. Chem.* 96 (1984) **895** ... 896

Hochenantioselective Homoaldol-Addition mit chiralen *N*-Allylharnstoffen – Anwendung zur Synthese optisch reiner  $\gamma$ -Lactone

**Reduktive Cyclisierung des Dialdehyds 1 durch McMurry-Reaktion** ist der Schlüsselschritt der Synthese der Titelverbindung 2. Nach dem <sup>1</sup>H-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.



G. Märkl\*, W. Burger

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

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

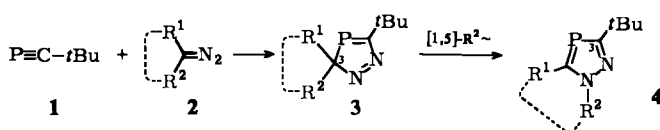
**Eine neue Klasse zweikerniger Amidokomplexe**, die doppelt deprotoniertes 1,8-Diaminonaphthalin als verbrückenden bisdihapto-Liganden enthalten, wurde erschlossen. Die Titelverbindung entsteht durch sukzessive Umsetzung von [Rh(acac)(CO)<sub>2</sub>] mit 1,8-C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, PPh<sub>3</sub> und I<sub>2</sub>, wobei alle Zwischenstufen isoliert werden.

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

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

Di( $\mu$ -amido)dirhodium-Komplexe und Struktur von [Rh<sub>2</sub>( $\mu$ -(NH)<sub>2</sub>naphth)I<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]

**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.



W. Rösch, M. Regitz\*

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

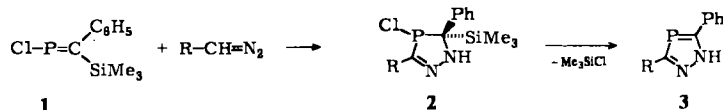
[3 + 2]-Cycloadditionsreaktionen eines stabilen Phosphaalkins – Übergang von einfach zu zweifach koordiniertem Phosphor

**Spontane Aromatisierung zu den 1*H*-1,2,4-Diazaphospholen 3** zeigen die primären Cycloaddukte 2 der Umsetzung des Phosphaalkens 1 mit Diazoalkanen. Die Regioselectivität 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.

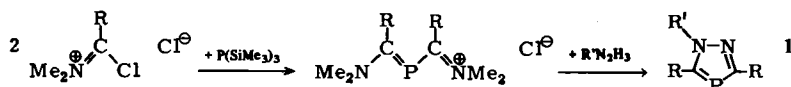
G. Märkl\*, I. Trötsch

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

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

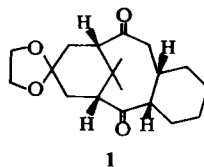


**P-Atome in der gleichen Bindungssituation wie in Phosphabenzol** haben die 1*H*-1,2,4-Diazaphosphole **1**. Es überrascht daher nicht, daß sich **1** auf einem zweistufigen Weg herstellen läßt, der im ersten Schritt an die klassische Phosphabenzol-Synthese erinnert.



**Anwendung als ionenleitendes Material** verspricht die Titelverbindung, die sich aus  $\text{AgMnO}_4$  und  $\text{Ag}_2\text{O}$  (1 : 1) bei 970°C unter 5 kbar  $\text{O}_2$  herstellen läßt. Das  $\text{Mn}_8\text{O}_{16}$ -Gerüst bildet kanalartige Hohlräume aus flächenverknüpften Würfeln. Die  $\text{Ag}^+$ -Ionen besetzen die Flaschenhälse dieses eindimensionalen Diffusionskanals als regulären Gitterplatz. Dies ist der erste Fall quadratisch-planar koordinierter  $\text{Ag}^+$ -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.



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

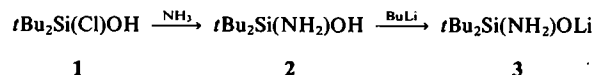
$\text{Ag}_{1.8}\text{Mn}_8\text{O}_{16}$ : Quadratisch-planar koordinierte  $\text{Ag}^+$ -Ionen in den Kanälen einer neuartigen Hollanditvariante

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

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

Ein neuer Zugang zum Taxangerüst

**Weder inter- noch intramolekulare  $\text{NH}_3$ - oder  $\text{H}_2\text{O}$ -Abspaltung** findet beim ersten stabilen Aminosilanol, **2**, statt. **2**, das aus dem Chlorsilanol **1** und Ammoniak entsteht, reagiert mit BuLi zu **3**, das in der Gasphase und im festen Zustand tetramer ist.

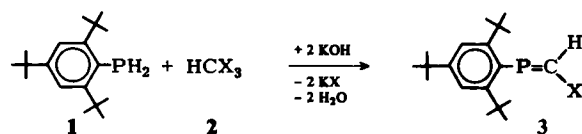


O. Graalman, U. Klingebiel\*,  
W. Clegg, M. Haase, G. M. Sheldrick

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

Synthese eines stabilen Aminosilanols und eines Lithium-Aminosilanolats mit Cubanstruktur

**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**, X = Br, ist das erste Phosphaalken, von dem *E*- und *Z*-Isomer rein isoliert werden konnten.

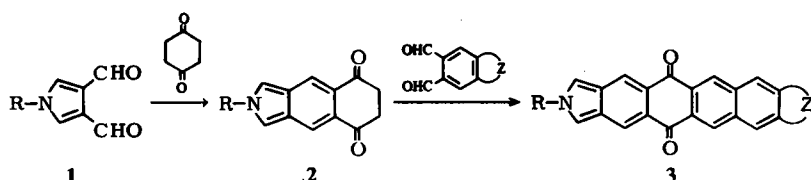


R. Appel\*, C. Casser,  
M. Immenkeppel, F. Knoch

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

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

**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.

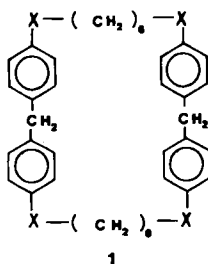


R. P. Kreher\*, J. Pfister

*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.  $X = {}^{\oplus}\text{NMe}_2 \text{ Cl}^{\ominus}$ .



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

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

Struktur- und Lösungsmittelabhängigkeiten bei der Komplexierung lipophiler 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 Neutralkmoleküls im Hohlraum des Makrocyclus beruht zum einen auf der Wechselwirkung zwischen lipophilen Teilen von Wirt- und Gastmolekül und zum anderen auf der elektrostatischen Anziehung zwischen polaren Substituenten im Substrat und den positiven Ladungen im Wirt.

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

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 Inhibierung beobachtet.

H.-J. Schneider\*, R. Busch

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

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

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

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

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

Synthese und Struktur eines (Carben)( $\eta^2$ -olefin)W(CO)<sub>4</sub>-Komplexes

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

\* Korrespondenzautor

## Neue Bücher

### Römpfs Chemielexikon

O.-A. Neumüller

P. Göllitz

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

### Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie, Bd. 24

E. Bartholomé, E. Bickert, 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-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. Epiotis

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.