

ANGEWANDTE CHEMIE

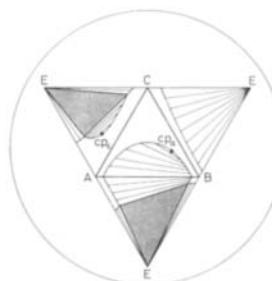
Herausgegeben

von der Gesellschaft

Deutscher Chemiker

97 (1985) 8

Die Titelseite zeigt ein aufgeklapptes Phasentetraeder mit der Grundfläche A, B, C und der Spitze E. Diagramme dieser Art erleichtern es, das Phasenverhalten quaternärer Systeme A-B-C-E bei konstanter Temperatur zu verstehen. Quaternäre Systeme aus Wasser (A), Öl (B), Amphiphil (C) und Elektrolyt (E) sind für die tertiäre Erdölförderung ebenso von Interesse wie für die Herstellung konzentrierter Lösungen von Arzneimitteln. Das Phasentetraeder gilt für Temperaturen unterhalb der Temperatur des Dreiphasenkörpers im A-B-C-System. cp_a und cp_e sind kritische Punkte. Mehr darüber berichten M. Kahlweit et al. auf Seite 655 ff.



Aufsätze

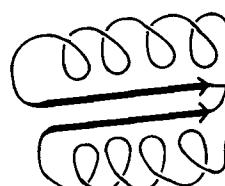
Die Anwendung von Esterasen, Lipasen und anderen Enzymen für Synthesereaktionen wird in naher Zukunft nichts Außergewöhnliches mehr sein. Neben den offenkundigen Vorteilen von Enzymen fällt ins Gewicht, daß die Zwischenprodukte bei Mehrstufenreaktionen nicht sehr weitgehend gereinigt werden müssen: Das Enzym setzt nur sein Substrat um. Die Behandlung einer Reaktionsmischung mit einem Enzym ist somit zugleich eine Form der Reinigung.

G. M. Whitesides*, C.-H. Wong

Angew. Chem. 97 (1985) 617 ... 638

Enzyme in der organischen Synthese
[Neue synthetische Methoden (53)]

Die einzigartigen Eigenschaften von Proteinen und Enzymen werden weitgehend von ihrer räumlichen Struktur bestimmt. Entscheidend auf dem Weg zu künstlichen Proteinen ist es daher, Aminosäuresequenzen zu finden, die sich zu stabilen Tertiärstrukturen falten. Untersuchungen an Modellpeptiden lassen hoffen, daß dieses Ziel erreicht werden kann.



M. Mutter*

Angew. Chem. 97 (1985) 639 ... 654

Die Konstruktion von neuen Proteinen und Enzymen – eine Zukunftsperspektive?

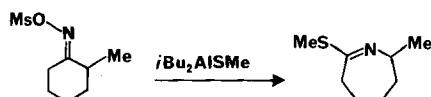
Das Studium des Phasenverhaltens von Vielkomponentensystemen ist für Forschung und Praxis gleichermaßen von Interesse. Als Beispiel sei die Aufgabe genannt, stabile homogene Lösungen von Pharmaka oder Insektiziden in Gemischen aus Wasser, unpolaren Lösungsmitteln („Öl“) und Amphiphilen herzustellen; diese Lösungen sollen sich mit Wasser verdünnen lassen, ohne in zwei Phasen zu zerfallen. Bei Kenntnis des Phasenverhaltens solcher Systeme läßt sich der Amphiphilgehalt minimieren.

M. Kahlweit*, R. Strey

Angew. Chem. 97 (1985) 655 ... 669

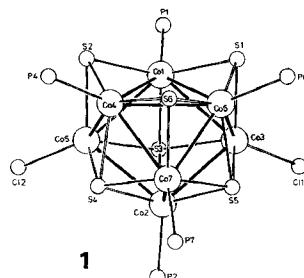
Phasenverhalten ternärer Systeme des Typs $\text{H}_2\text{O} - \text{Öl} -$ nichtionisches Amphiphil (Mikroemulsionen)

Die Kombination von Sauerstoff-Affinität und ambiphilem Charakter ist typisch für Organoaluminium-Verbindungen. Diese Eigenschaften wurden zur Entwicklung neuer Synthesemethoden mit hervorragender Selektivität genutzt. Ein Beispiel ist die unten skizzierte Variante der Beckmann-Umlagerung.

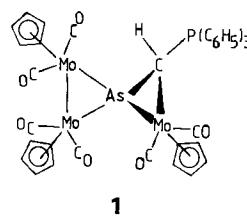


Zuschriften

Ein Würfel mit abgeschnittener Ecke, das ist die Struktur des Clusters **1**, der aus $[\text{CoCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ und $\text{S}(\text{SiMe}_3)_2$ in Tetrahydrofuran erhalten werden kann. Die Co-Atome sind alle verzerrt tetraedrisch von entweder drei S-Atomen und dem P-Atom des PPh_3 -Liganden oder von drei S- und einem Cl-Liganden koordiniert.



Eine Alkylidengruppe, die ein Haupt- und ein Nebengruppenelement überbrückt, liegt im chiralen Spirocluster **1** vor. **1** entsteht aus $[(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Mo}_3(\text{CO})_6(\mu_3\text{-As})]$ und dem Wittig-Reagens $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{CH}_2$.

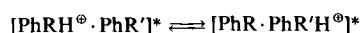


Zwei symmetrieunabhängige Moleküle in der Elementarzelle – und nicht *E/Z*-Isomere im Kristall – sind die Ursache für zwei *N*-Methylsignale im Festkörper- ^{13}C -NMR-Spektrum des Thioamids **1**. Bereits geringe Konformationsunterschiede der Moleküle im Festkörper üben einen erheblichen Einfluß auf die chemische Verschiebung aus.

$\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{NHMe}$ **1**

Ohne zusätzlichen Meßaufwand können Kopplungskonstanten mit Hilfe der DISCO (*D*ifferenzen und *S*ummen innerhalb von *COSY*-Spektren)-Technik aus H_2H -COSY-Spektren ermittelt werden. Damit wird die Strukturaufklärung von Verbindungen mit komplizierten ^1H -NMR-Spektren, z. B. Naturstoffen, erleichtert.

Eine neue Anwendung der Fourier-Transform-Ionencyclotronresonanz-Massenspektrometrie ist die Untersuchung der Protonenaustauschreaktion im Stoßkomplex aus einfachen Arenium-Ionen und Arenen. Nur bei thermoneutraler Reaktion ($\text{R} = \text{R}'$) wird ein – überraschend langsamer – Austauschprozeß beobachtet ($\text{R} = \text{R}' = \text{H}$ oder CH_3 ; $\text{R} = \text{H}$, $\text{R}' = \text{CH}_3$).



K. Maruoka, H. Yamamoto*

Angew. Chem. 97 (1985) **670** ... 683

Selektive Reaktionen mit Organoaluminium-Reagentien [Neue synthetische Methoden (54)]

D. Fenske*, J. Hachgenei, J. Ohmer

Angew. Chem. 97 (1985) **684** ... 686

Neue Cluster des Cobalts und Nickels mit S und PPh_3 als Liganden; Kristallstrukturen von $[\text{Co}_3\text{S}_6(\text{PPh}_3)_5\text{Cl}_2]$, $[\text{Co}_6\text{S}_8(\text{PPh}_3)_6]^+[\text{CoCl}_3(\text{thf})]^-$, $[\text{Ni}_8\text{S}_6\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_6]$ und $[\text{Ni}_8\text{S}_5(\text{PPh}_3)_7]$

K. Blechschmitt, T. Zahn,
M. L. Ziegler*

Angew. Chem. 97 (1985) **686** ... 687

Synthese und Struktur des Spiroclusters $[(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Mo}_3\text{As}(\text{CO})_6(\text{CHP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$

K. Albert, A. Bruns, H. Förster,
W. Hiller, U. Kunze*

Angew. Chem. 97 (1985) **687** ... 689

Phosphor-substituierte Thioformamide und Thioformimidooester: Molekülstruktur und Festkörper- ^{13}C -NMR-Spektren

H. Kessler*, H. Oschkinat

Angew. Chem. 97 (1985) **689** ... 690

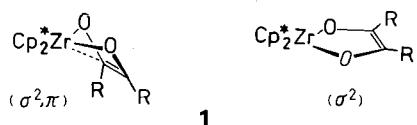
Spektrenvereinfachung zur Ermittlung von Kopplungskonstanten aus homonuclear-korrelierten 2D-NMR-Spektren

D. Kuck*, S. Ingemann,
L. J. de Koning, H.-F. Grützmacher,
N. M. M. Nibbering

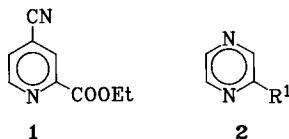
Angew. Chem. 97 (1985) **691** ... 693

Protonenaustausch zwischen Arenium-Ionen und Arenen in der Gasphase

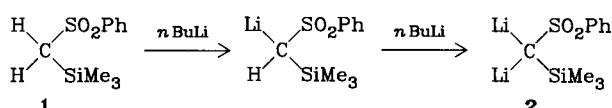
Ein Wechsel von σ^2,π - zu σ^2 -Koordination findet beim Übergang von $R = Me$ zu $R = tBu$ in den Zirconiumkomplexen **1**, $Cp^* = C_5Me_5$, statt. Der Chelatring ist im ersten Fall gefaltet, im zweiten aus sterischen Gründen planar. Diese Beobachtung ist in Einklang mit MO-theoretischen Aussagen.



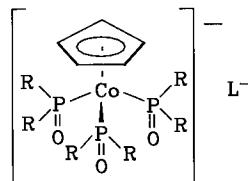
Die Regioselektivität radikalischer Ethoxy-carbonylierungen von π -Mangel-N-Heteroarenen wie 4-Pyridincarbonitril und Pyrazin kann durch Reaktion in einem Zweiphasensystem beträchtlich erhöht werden. Wie die Synthese der Ester **1** bzw. **2**, $R^1 = COOEt$, zeigt, lässt sich Monosubstitution auch bei hohem Radikalüberschuss erzielen.



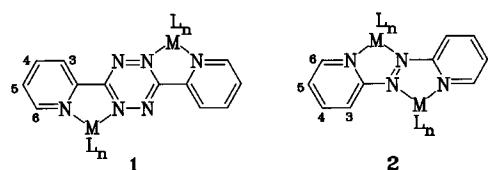
Das erste Dilithioalkylsulfon, die Titelverbindung **2**, wurde durch stufenweise Lithiierung des Trimethylsilylsulfons **1** mit $nBuLi$ erhalten. Verbindungen wie **2** interessieren im Hinblick auf ihre Struktur und ihr Synthesepotential, z.B. zur Herstellung neuartiger, funktionalisierter Organometallverbindungen.



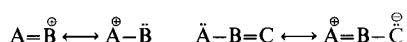
Als dreizähnige Liganden fungieren die anionischen Halbsandwichkomplexe L^- , $R = OMe, OEt$. Sie bilden inerte Komplexe mit einem Metall in niedriger Wertigkeitsstufe – ein für Sauerstoff-Liganden untypisches Verhalten. So entsteht z.B. der Co_2Rh_2 -Komplex $[LRh(\mu-CO)_3RhL]$, $R = OEt$, dessen Bau durch eine Röntgen-Strukturanalyse geklärt wurde.



Intensive Charge-Transfer-Absorptionen bis in den nahen Infrarotbereich (700–950 nm) weisen zweikernige Komplexe wie **1** und **2** auf, die die low-spin-d⁶-Metallkomplex-Fragmente $Mo(CO)_4$, $W(CO)_4$, $Mn(CO)_3Br$ und $[Ru(bpy)_2]^{2+}$ enthalten. Ursache hierfür sind die sehr niedrig liegenden π -Acceptor niveaus der Heteroaren-Liganden und die Chelatkoordination.



Das Gewicht von Grenzstrukturen organischer Verbindungen und damit die Ladungsverteilung lässt sich schnell nach einem neuen Verfahren berechnen. Dabei werden unter anderem Änderungen der Bindungsstruktur sowie π -Orbitalelektronegativitäten berücksichtigt.



P. Hofmann*, M. Frede, P. Stauffert, W. Lasser, U. Thewalt

Angew. Chem. 97 (1985) 693...694

Monomere, einkernige Endiolatokomplexe von Zirconium: Molekülstruktur und Elektronenverteilung der Produkte reduktiver CO-Kupplung am Metall

G. Heinisch*, G. Lötsch

Angew. Chem. 97 (1985) 694...695

Entscheidende Steigerung der Regioselektivität bei radikalischen Substitutionen: Minisci-Reaktion im Zweiphasensystem

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

Angew. Chem. 97 (1985) 695...697

Dilithio(phenylsulfonyl)trimethylsilylmethan: Synthese, ¹³C/¹H-NMR-Charakterisierung und Lithium-Titan-Austausch

W. Kläui*, M. Scotti*, M. Valderrama*, S. Rojas, G. M. Sheldrick*, P. G. Jones, T. Schröder

Angew. Chem. 97 (1985) 697...698

Dreizähnige Sauerstoff-Liganden als Cyclopentadienyl-Äquivalente: Struktur und Eigenschaften von $[LRh(\mu-CO)_3RhL]$, $L^- = [(C_5H_5)Co(P(O)R_2)_3]^-$

S. Kohlmann, S. Ernst, W. Kaim*

Angew. Chem. 97 (1985) 698...699

Äußerst langwellige Charge-Transfer-Absorptionen von zweikernigen Komplexen mit azomodifizierten 2,2'-Bipyridyl-Liganden

J. Gasteiger*, H. Saller

Angew. Chem. 97 (1985) 699...701

Berechnung der Ladungsverteilung in konjugierten Systemen durch Quantifizierung des Mesomeriekonzeptes

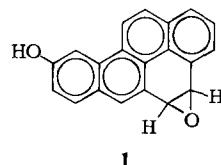
Strukturbestimmungen auch bei Verbindungen mit stark überlappenden ^1H -NMR-Signalen sind mit einem neuen Verfahren möglich. Es basiert auf der Nutzung des heteronuklearen Overhauser-Effekts. Dieses 1D-Verfahren benötigt nur relativ kurze Meßzeiten, und die Kenntnis von Kopplungskonstanten ist nicht erforderlich. Die Leistungsfähigkeit wird an einem tricyclischen β -Ketoester mit zusätzlicher Lactonbrücke demonstriert.

P. Bigler*, M. Kamber

Angew. Chem. 97 (1985) 701 ... 702

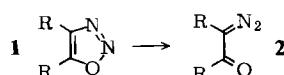
Selektive $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ -NOE-Differenzspektroskopie zur Strukturaufklärung

Im Ames-Test zeigt **9-Hydroxybenzo[a]pyren mutogene Wirkung**; man vermutet, daß das labile 4,5-Oxid **1** die reaktive Spezies ist. Es wird aus 9-Benzo[a]pyrenylacetat synthetisiert und mit Ethanthiol abgesfangen. Der nucleophile Angriff des Thiolats findet dabei regioselektiv an C-5 von **1** statt. Benzo[a]pyren-4,5-oxid ohne 9-Hydroxygruppe wird dagegen an C-4 und C-5 angegriffen.

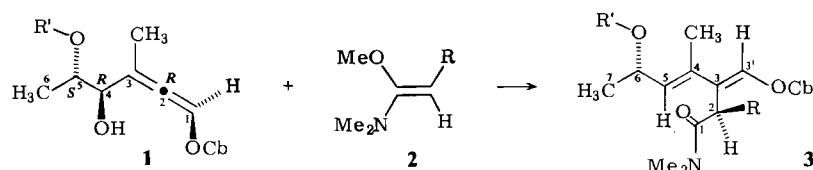


1

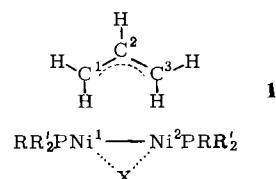
Nein, lautet die Antwort auf die Frage im Titel dieser Arbeit. Nach einer ab initio-Untersuchung ist 1,2,3-Oxadiazol **1** um 8.9 kcal/mol energiereicher als das isomere Formyldiazomethan **2** ($\text{R}=\text{H}$).



Einen einfachen Zugang zu hochsubstituierten enantiomereneinen **1,3-Alkadienen** **3** liefert die Umlagerung des Addukts aus dem Allen **1** ($\text{C}_b=\text{C}(=\text{O})\text{NiPr}_2$, $\text{R}'=\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$) und dem Keten-*N,O*-acetal **2** ($\text{R}=\text{CH}_3$). Der Übergangszustand der Umlagerung konnte durch Kenntnis der Absolutkonfiguration von Edukt **1** und Produkt **3** ermittelt werden.



Die erste Synthese von allylverbrückten Ni-Ni-Komplexen wie **1** (R , $\text{R}'=\text{Alkyl}$, $\text{X}=\text{Halogen}$, C_3H_5) gelang durch Umsetzung von Ni^{0+} - und Ni^{II} -Komplexen in Gegenwart von Triorganophosphanen. Analoge Pd- und Pt-Komplexe sind lange bekannt.

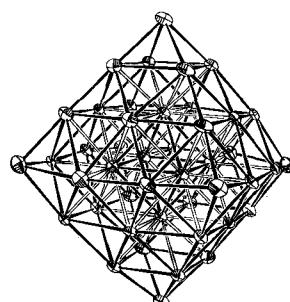


D. Hoppe*, C. Gonschorrek,
E. Egert*, D. Schmidt

Angew. Chem. 97 (1985) 706 ... 707

Allen-Claisen-Umlagerung mit 1,4-Chiralitätsübertragung

Ein Pt₆-Oktaeder, das von einem zweiten Oktaeder aus 38 Ni-Atomen umgeben ist, bildet das Metallgerüst der Cluster-Ionen $[\text{Ni}_{38}\text{Pt}_6(\text{CO})_{48}\text{H}_{6-n}]^{n-}$ ($n=3-6$), deren Synthese aus $[\text{Ni}_6(\text{CO})_{12}]^{2-}$, PtCl_2 und H^+ überraschend einfach ist. Derartige Cluster sind molekulare Modelle für die aus der Katalyseforschung bekannten „Cherry“-Kristallite.

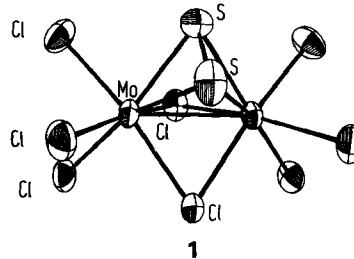


A. Ceriotti, F. Demartin, G. Longoni*,
M. Manassero*, M. Marchionna,
G. Piva, M. Sansoni

Angew. Chem. 97 (1985) 708 ... 710

Synthese und Struktur der Ionen $[\text{Ni}_{38}\text{Pt}_6(\text{CO})_{48}\text{H}_{6-n}]^{n-}$ ($n=5, 4$); Ni-Pt-Cluster als molekulare Modelle für „Cherry“-Kristallite

Eine MoMo-Einfachbindung und ein unpaartes Elektron pro Metallatom liegen im zweikernigen Komplexanion **1** vor. Dies folgt aus dem Metall-Metall-Abstand, der magnetischen Suszeptibilität und ESR-Spektren. Die Synthese des Tetraethylammoniumsalzes von **1** gelingt aus Molybdänpentachlorid und NEt₄SH.

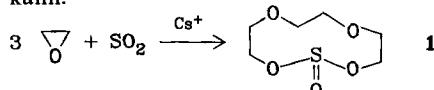


U. Müller*, P. Klingelhöfer, C. Friebel, J. Pebler*

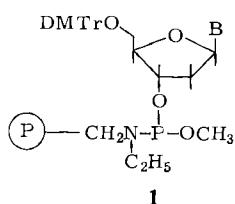
Angew. Chem. 97 (1985) 710 ... 711

(NEt₄)₂[Cl₃Mo(μ-S₂)(μ-Cl)₂MoCl₃], eine paramagnetische Molybdän(IV)-Verbindung mit Metall-Metall-Bindung

Der elfgliedrige schwefelhaltige Heterocyclus **1** entsteht aus Ethylenoxid und SO₂ in Gegenwart von Caesiumsalzen in 20% Ausbeute. Die Struktur von **1** wurde durch Röntgenbeugung bestimmt. Verbindungen wie **1** sind interessant, da an ihnen die Feinabstimmung der komplexierenden Eigenschaften von Kronenthern durch zusätzliche andere Heteroatome studiert werden kann.



Polymere Reagentien vom Nucleosidphosphorigsäureester-amid-Typ wie **1** (P=Merrifield-Harz, B=Thymin-1-yl, DMTr=Dimethoxytrityl) sind hervorragend für die chemische Oligonucleotidsynthese geeignet. Nach Aktivierung mit Tetrazol können sie mit immobilisierten Nucleosiden gekuppelt werden. **1** ist lagerungsbeständig und reagiert noch nach 15 Monaten mit gleicher Ausbeute.

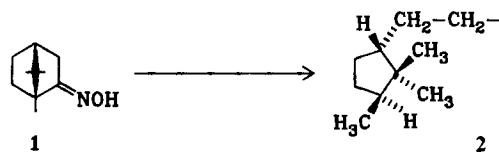


H. W. Roesky*, H. G. Schmidt

Angew. Chem. 97 (1985) 711

Reaktion von Ethylenoxid mit Schwefeldioxid in Gegenwart von Caesium-Ionen; Synthese von 1,3,6,9,2 λ^4 -Tetraoxa-thia-2-cycloundecanon

Überraschenderweise entsteht bei der metallkatalysierten Hydrosilylierung von Campheroxim **1** kein Bornylamin, sondern – enantioselektiv – 1-(2-Aminoethyl)-2,2,3-trimethyl-cyclopentan **2**. Bei der Reaktion wird die Bindung zwischen Brückenkopf-C- und Oxim-C-Atom gespalten.

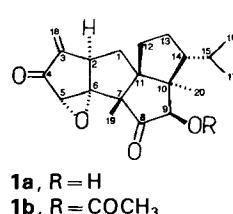


H. Brunner*, R. Becker

Angew. Chem. 97 (1985) 713 ... 714

Spaltung einer C–C-Bindung bei der katalytischen Hydrosilylierung von Campheroxim

Die Palette cyclopentanoider Naturstoffe mit antibiotischer Wirksamkeit wird durch die Crinipelline, z. B. Crinipellin A **1a** und sein O-Acetyl-Derivat **1b**, vergrößert. Diese Diterpenoide, die eine α-Methylenketon-Gruppe enthalten, werden von Kulturen des Pilzes *Crinipellis stipitaria* produziert.

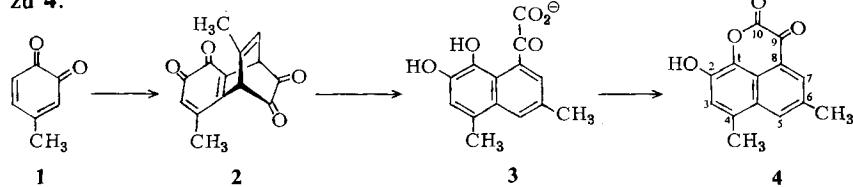


T. Anke, J. Heim, F. Knoch,
U. Mocek, B. Steffan, W. Steglich*

Angew. Chem. 97 (1985) 714 ... 716

Crinipelline, die ersten Naturstoffe mit einem Tetraquinan-Gerüst

Modelluntersuchungen zur Biosynthese der Röhrlingsfarbstoffe Badion A und B legen nahe, daß ihre Naphthopyrandion-Teilstruktur **4** wie folgt entsteht: Diels-Alder-Dimerisierung von **1** und anschließende Oxidation führen zu **2**, das nach baseinduzierter Spaltung **3** ergibt; dieses cyclisiert schließlich zu **4**.



W. Steglich*, H.-T. Huppertz, B. Steffan

Angew. Chem. 97 (1985) 716 ... 717

Ein einfacher Zugang zum Naphtho[1,8-bc]pyrandion-System

* Korrespondenzautor