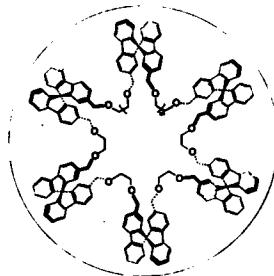


ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

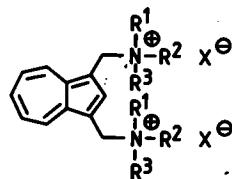
97 (1985) 9

Die Titelseite zeigt zwei Makrocyclen – ein Hexamer und ein Octamer – in denen chirale Spirobifluoren-Einheiten über Kronenether-Baugruppen verknüpft sind. Diese wohldefinierten Verbindungen mit 78 ($m=1$) und 104 Ringgliedern ($m=3$) werden zusammen mit dem Di- und dem Tetramer sowie einigen Analoga unter den Bedingungen der Phasentransfer-Katalyse erhalten. Für derartige chirale und trotzdem hochsymmetrische Moleküle gibt es nicht viele Beispiele. Anwendungsmöglichkeiten bieten sich in Fülle. Mehr darüber berichten *V. Prelog et al.* auf Seite 793.



Aufsätze

Einschlußvermögen und Selektivität prädestinieren organische Ammonium-, Phosphonium- und andere Oniumverbindungen mit geeigneter Struktur als Clathratbildner. Makrocyclische Oniumverbindungen des Phantyps können als Rezeptor- und Enzymmodelle fungieren. An Großhohlraumverbindungen wurden bereits katalytische Effekte erzielt.



F. Vögtle*, H.-G. Löhr, J. Franke,
D. Worsch

Angew. Chem. 97 (1985) 721 ... 736

Wirt/Gast-Chemie organischer Oniumverbindungen – Clathrate, kristalline Komplexe und molekulare Einschlußverbindungen in wässriger Lösung

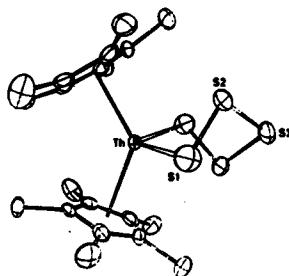
Ein synthetisches, DDT-bindendes und -abbauendes Polypeptid aus 24 Aminosäureresten ist nur eines von vielen biologisch und medizinisch wichtigen Polypeptiden, die in den letzten Jahren hergestellt wurden. Anwendungen finden synthetische Peptide bei Untersuchungen von Struktur-Funktions-Beziehungen, als Peptidhormone und Hormonanaloga, bei der Herstellung kreuzreagierender Antikörper sowie bei der Konstruktion neuer Enzyme.

R. Moser, S. Klauser, T. Leist,
H. Langen, T. Epprecht, B. Gutte*

Angew. Chem. 97 (1985) 737 ... 745

Synthetische Peptide und ihre Anwendungsmöglichkeiten

Eine Fülle neuer Komplexe mit Polysulfido-Chelatliganden S_n^{2-} ($n=2, 3, 4 \dots$), z. B. der Thorium-Komplex 1, konnte in den letzten Jahren isoliert und charakterisiert werden. Diese Komplexe zeichnen sich durch eine enorme strukturelle Vielfalt und durch hohe Reaktivität aus. Letztgenannte Eigenschaft macht sie als Synthesebausteine, z. B. für Cyclopolysulfane, geeignet und es deutet sich an, daß sie auch in der Katalyse Verwendung finden könnten.



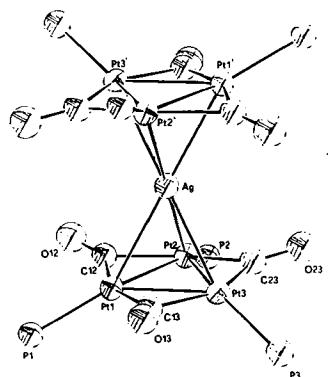
M. Draganjac, T. B. Rauchfuss*

Angew. Chem. 97 (1985) 745 ... 760

Übergangsmetallpolysulfide, Koordinationsverbindungen mit rein anorganischen Chelatliganden

Zuschriften

Einer der wenigen bekannten heteronuclearen Ag-Cluster ist das Sandwich-Komplexkation **1**, in dem zwei $[\text{Pt}_3(\mu_2\text{-CO})_3(\text{PiPr}_3)_3]$ -Einheiten von einem Ag^+ -Ion verknüpft werden. **1** konnte als CF_3SO_3^- -Salz in Form luftstabilier, dunkelroter, prismatischer Kristalle isoliert werden.

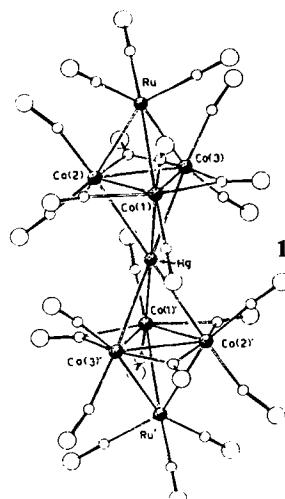


A. Albinati, K.-H. Dahmen, A. Togni,
L. M. Venanzi*

Angew. Chem. 97 (1985) 760 ... 761

Ein neuer Sandwich-Komplex-Typ aus Ag^+ und $[\text{Pt}_3(\mu_2\text{-CO})_3(\text{PiPr}_3)_3]$

Zwei RuCo_3 -Tetraeder, die durch ein Hg^{2+} -Ion verbunden sind, liegen im Sandwich-Komplex **1** vor. **1** bildet sich – neben HgBr_2 – bei der Disproportionierung von $\text{BrHg}[\text{RuCo}_3(\text{CO})_{12}]$; dabei werden direkt Kristalle erhalten, die für eine Röntgen-Strukturanalyse geeignet sind.

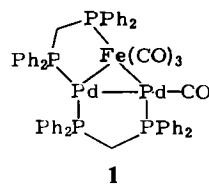


P. Braunstein*, J. Rosé, A. Tiripicchio,
M. Tiripicchio Camellini

Angew. Chem. 97 (1985) 761 ... 762

Neue mehrkernige HgCoRu - und HgCoFe -Sandwich-Komplexe. Synthese und Struktur von $[\text{Hg}[\text{RuCo}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{CO})_9]_2]$

Hohe Aktivität und Selektivität bei der reduktiven Carbonylierung von *o*-Nitrophenol zu Benzoxazol-2-on zeigt der FePd-Cluster **1** auf SiO_2 . Ein konventioneller Bimetall-Katalysator aus Eisenoxalat und Palladiumacetat hat wesentlich schlechtere Eigenschaften. Der Katalysator aus **1** behält seine Aktivität auch nach wiederholtem Gebrauch.

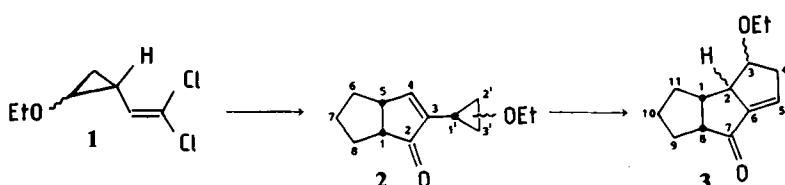


P. Braunstein*, J. Kervennal,
J.-L. Richert

Angew. Chem. 97 (1985) 762 ... 763

Reduktive Carbonylierung von *o*-Nitrophenol mit einem Heterogenkatalysator aus einem Fe-Pd-Cluster; CO-Wanderung in $[\text{FePdPt}(\text{CO})_4(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)_2]$

Die Reaktionsbeschleunigung der Vinylcyclopropan-Cyclopenten-Umlagerung durch Donorsubstituenten am Cyclopropanring wurde für den Aufbau des Triquinan-Gerüsts genutzt. Das Vinylcyclopropan **1** wird zunächst in das entsprechende Ethinyl-Derivat umgewandelt, das mit Cyclopenten und CO das Vinylcyclopropan-Derivat **2** ergibt. Blitzthermolyse führt zu **3**.

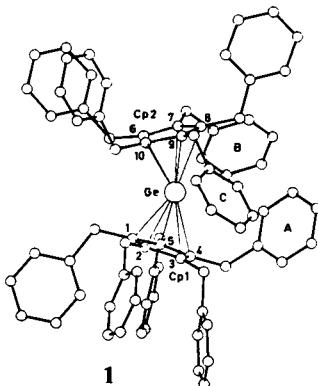


S. Keyaniyan, M. Apel, J. P. Richmond,
A. de Meijere*

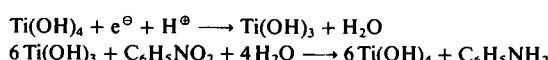
Angew. Chem. 97 (1985) 763 ... 764

Neue donorsubstituierte Vinyl- und Alkinylcyclopropane als Synthesebausteine

Eine Art Schutzhülle für das freie Elektronenpaar am Germanium bilden drei der Benzylgruppen im Germanocen 1, wie durch eine Röntgen-Strukturanalyse gezeigt wurde. 1 ist das erste Germanocen, das trotz nicht paralleler Cyclopentadienylringgebunden luftstabil ist.



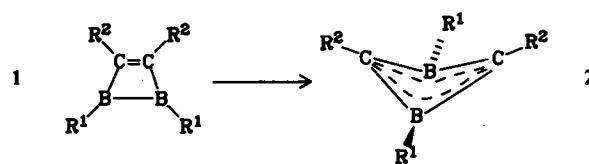
Eine neue keramische Elektrode für die Redoxkatalyse wird aus aufgerauhitem Titanblech hergestellt, das man mit einer Lösung von Titanacetylaceton in HNO_3 überzieht und auf 450°C erhitzt. Bemerkenswert an der so aktivierten Elektrode sind die hohen Stromdichten (im Beispiel 5 A/dm²). Diese Elektrode wurde für die Reduktion von Nitrobenzol herangezogen. Sie verläuft wie folgt unter Rückbildung von Ti(OH)_4 :



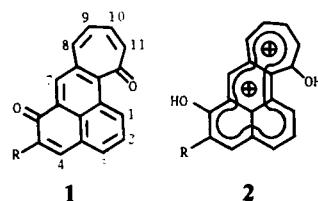
Das geschlechtsdifferenzierende Pheromon des Meerestieres *Bonellia viridis*, das Porphyrin-Derivat Bonellin, konnte als *rac*. Dimethylester 1 synthetisiert werden. Edukte waren vier monocyclische Ringbausteine und ein selektiv spaltbarer Malonester ($\text{R}^1 = \text{CH}_3$).



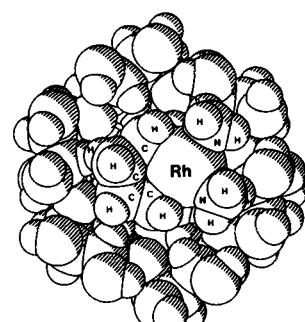
Das erste 1,2-Dihydro-1,2-diboret 1 ($\text{R}^1 = \text{NiPr}_2$, $\text{R}^2 = \text{H}$) konnte in Form farbloser Kristalle erhalten werden. Der C_2B_2 -Ring ist planar. 1 lagert sich bei 120°C in das thermodynamisch stabilere 1,3-Dihydro-1,3-diboret 2 um.



Tetracyclische Dikationen 2, die einen diamagnetischen Ringstrom aufweisen, wurden aus den nichtbenzoiden Chinonen 1, $\text{R} = \text{H}$ oder Br , mit conc. H_2SO_4 erhalten. Die Dikationen enthalten 16 π-Elektronen im Ringsystem.



Der Bau des 1:1-Addukts zwischen $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{NH}_3)_2]\text{PF}_6$ (cod = 1,5-Cyclooctadien) und α-Cyclodextrin (α-CD) konnte durch eine Röntgen-Strukturanalyse geklärt werden. Der wattenförmige cod-Ligand liegt fast genau über dem Zentrum des α-CD-Hohlraums und ragt teilweise in diesen hinein. Die beiden NH_3 -Liganden treten mit vier sekundären OH-Gruppen in Wechselwirkung.



H. Schumann*, C. Janiak, E. Hahn, J. Loebel, J. J. Zuckerman*

Angew. Chem. 97 (1985) 765

Decabenzylgermanocen: Synthese und Struktur eines monomeren, luftstabilen Germanocens

F. Beck*, W. Gabriel

Angew. Chem. 97 (1985) 765 ... 767

Heterogene Redoxkatalyse an Ti/TiO_2 -Kathoden – Reduktion von Nitrobenzol

F.-P. Montforts*, U. M. Schwartz

Angew. Chem. 97 (1985) 767 ... 768

Totalsynthese von (\pm)-Bonellindimethylester

M. Hildenbrand, H. Pritzkow, W. Siebert*

Angew. Chem. 97 (1985) 769 ... 770

1,2-Bis(diisopropylamino)-1,2-dihydro-1,2-diboret

S. Kuroda*, Y. Fukuyama, T. Tsuchida, E. Tanaka, S. Hirooka

Angew. Chem. 97 (1985) 770 ... 771

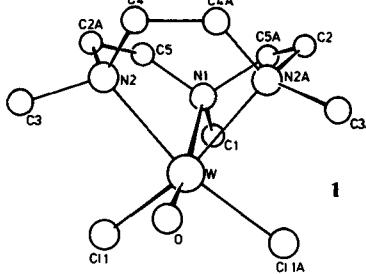
Cyclohepta[*a*]phenalen-6,12-dion und sein Dikation

D. R. Alston, A. M. Z. Slawin, J. F. Stoddart*, D. J. Williams

Angew. Chem. 97 (1985) 771 ... 772

Cyclodextrine als Liganden zur Koordination von Übergangsmetallkomplexen in der zweiten Sphäre; Röntgen-Strukturanalyse von $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{NH}_3)_2 \cdot \alpha\text{-cyclodextrin}]\text{PF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Nahezu gleiche Kristallstruktur, aber unterschiedliche Farbe weisen die beiden Distorsionsisomere der Titelverbindung 1 auf. Die blaue Form von 1 hat einen kürzeren W=O-Abstand als die grüne. 1 ist die erste Verbindung, bei der die Distorsions(Verzerrungs)isomerie in festem Zustand und in Lösung auftritt ($L=N,N',N''$ -Trimethyl-1,4,7-triazacyclonan).



K. Wieghardt*, G. Backes-Dahmann, B. Nuber, J. Weiss

Angew. Chem. 97 (1985) 773...774

Distorsionsisomere von $[LWOCl_2]^+$ im festen Zustand und in Lösung; Kristallstrukturen der blauen und der grünen Form von $[LWOCl_2]PF_6$

Ähnliche Strukturen sowie ähnliche magnetische und spektroskopische Eigenschaften weisen das aktive Zentrum von Desoxyhämerythrin und die Titelverbindung 1 auf. In beiden Fällen werden zwei Fe^{II} -Zentren durch zwei Carboxylato- und einen Hydroxoliganden verbrückt.

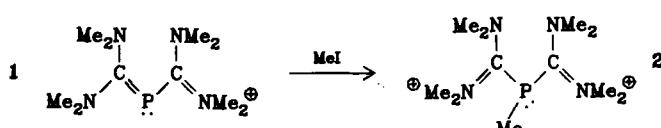
$[L_2Fe_2^{II}(\mu-OH)(\mu-CH_3CO_2)_2]$ 1, $L=N,N',N''$ -Trimethyl-1,4,7-triazacyclonan

P. Chaudhuri, K. Wieghardt*, B. Nuber, J. Weiss

Angew. Chem. 97 (1985) 774...775

$[L_2Fe_2^{II}(\mu-OH)(\mu-CH_3CO_2)_2](ClO_4) \cdot H_2O$, eine Modellverbindung der Dieisenzentren in Desoxyhämerythrin

Aufgehoben wird die Konjugation im 2-Phosphaallyl-Kation 1 bei der Methylierung zur zweifach positiv geladenen Spezies 2, in der ein Phosphan mit zwei kationischen Substituenten vorliegt.

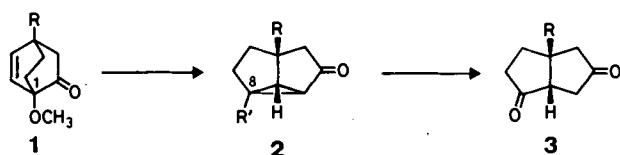


R. O. Day, A. Willhalm, J. M. Holmes, R. R. Holmes, A. Schmidpeter*

Angew. Chem. 97 (1985) 775...777

Wie ist Phosphor in 2-Phospha- und 2-„Phosphoniaallyl“-Kationen gebunden?

Der Mechanismus der photochemischen Umwandlung des bicyclischen Ketons 1, $R=CH_2CH_2OCH_3$, zum 1,4-Diketon 3 konnte geklärt werden. Zwischenprodukt der Reaktion ist der Tricyclus 2 ($R'=OCH_3$), der über ein Diradikal zum Diquinan 3 weiterreagiert; derartige Verbindungen sind wertvolle Synthesebausteine, z. B. für Naturstoffe.

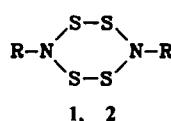


M. Demuth*, B. Wietfeld, B. Pandey, K. Schaffner

Angew. Chem. 97 (1985) 777...778

Photochemie von 1-Methoxybicyclo[2.2.2]octenonen; photolytische Cyclopropanspaltung der primär gebildeten Tricyclo[3.3.0.0^{2,8}]octan-3-one

Sechsgliedrige Schwefel-Stickstoff-Ringe mit pyramidalen N-Atomen sind die Titelverbindungen 1, $R=Et$ und 2, $R=CH_2Ph$. Anders als analoge Verbindungen weisen 1 und 2 keine $p\pi-d\pi$ -Wechselwirkungen auf. Die Substituenten sind axial angeordnet.

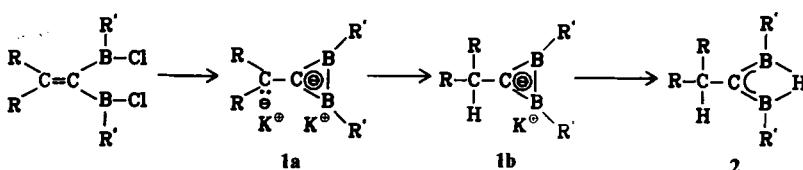


R. Jones, D. J. Williams, J. D. Woollins*

Angew. Chem. 97 (1985) 778...779

Kristallstrukturanalyse von zwei 1,2,4,5-Tetrathia-3,6-diazacyclohexanen

Die ersten Dreiring-Anionen 1a, b aus zwei B-Atomen und einem C-Atom wurden als K-Salze isoliert. Protonierung führt überraschenderweise zu H-überbrückten isolierbaren Spezies 2 ($R=SiMe_3$, $R'=tBu$).

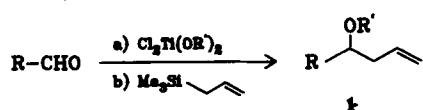


R. Wehrmann, H. Meyer, A. Berndt*

Angew. Chem. 97 (1985) 779...781

Diboriranide und ein 1,3-Diboraallyl-System mit B-H-B-Brücke

Eine einstufige Synthese von Homoallylthern **1** wird durch die Umsetzung von Aldehyden mit in situ erzeugtem $\text{Cl}_2\text{Ti}(\text{OR}')_2$ und Allyltrimethylsilan ermöglicht. Durch Verwendung von $\text{OR}'=(S)$ -1-Phenyl-ethoxy konnten über ein offenkettiges Acetal-Derivat chirale Homoallylther in 90% *ds* erhalten werden.

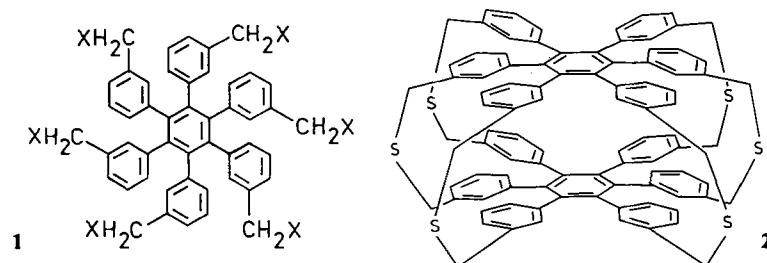


R. Imwinkelried, D. Seebach*

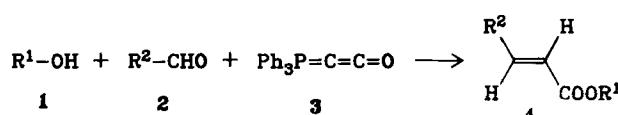
Angew. Chem. 97 (1985) 781 ... 782

Allylierung von Aldehyden unter Veretherung mit Dialkoxydichlorotitan und Allyltrimethylsilan; eine asymmetrische Variante der Sakurai-Reaktion

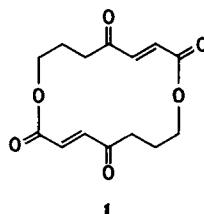
Das polycyclische Hexasulfid **2** wurde in einstufiger Reaktion aus den Hexaphenylbenzol-Derivaten **1a**, $\text{X}=\text{Br}$, und **1b**, $\text{X}=\text{SH}$, erhalten. **2** bildet einen starren, helicalen, sechsflügeligen Propeller.



Die „Eintopfreaktion“ von Alkoholen **1** (auch chiralen), Aldehyden **2** und Ketenyldiphenylphosphoran **3** ergibt α,β -ungesättigte Ester **4**. Bei Verwendung von γ -Hydroxyaldehyden resultieren makrocyclische α,β -ungesättigte Lactone. Vierkomponenten-Reaktionen zwischen **1**, **2**, **3** und einem Dien führen unmittelbar zu Diels-Alder-Addukten von **4**.



Die Teilstruktur $-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COO}-$, die in vielen Makrolid-Antibiotika vorkommt, lässt sich durch Mehrkomponenten-Reaktion (siehe den vorigen Beitrag) und Oxidation der so erhaltenen Lactone mit SeO_2 aufbauen. Ein Beispiel ist Norpyrenophorin **1**. Die Oxidation mit $\text{SeO}_2/3\% \text{H}_2\text{O}$ ergibt γ -Hydroxy-Derivate.

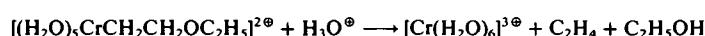


H. J. Bestmann*, R. Schobert

Angew. Chem. 97 (1985) 783 ... 784

Chemoselектив Mehrkomponenten-Synthese von α,β -ungesättigten Estern und Lactonen sowie deren Diels-Alder-Addukten

β -Eliminierung unter Spaltung einer Etherbindung wurde an der Titelverbindung nachgewiesen. Die Geschwindigkeitskonstante für diese Reaktion ($4.6 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) ähnelt denjenigen für die Eliminierung der β -OH-Gruppe aus dem analogen $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ -Komplex und verwandten Verbindungen.

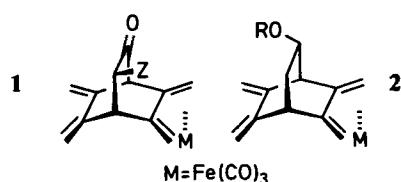


H. J. Bestmann*, R. Schobert

Angew. Chem. 97 (1985) 784 ... 785

Oxidation von α,β -ungesättigten Estern und Lactonen mit Selendioxid zu γ -Oxo- oder γ -Hydroxy-Derivaten; Synthese von (\pm) -A 26 771 B und Norpyrenophorin

Elektronische und nicht sterische Faktoren sind die Ursache des stereoselektiven Verlaufs der Reduktion des Ketons **1** mit Hydriden zum Alkohol **2**. Die $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppe begünstigt den bevorzugten *syn*-Angriff des Nucleophils (Z , $\text{R}=\text{H}$).



H. Cohen, D. Meyerstein*

Angew. Chem. 97 (1985) 785 ... 787

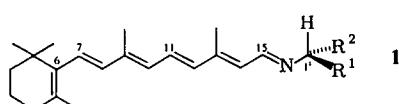
β -Eliminierung von Ethanol aus $[(\text{H}_2\text{O})_5\text{CrCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5]^{2+}$ in wässriger Lösung; eine Pulsradiolyse-Untersuchung

J.-C. Zwick, P. Vogel*

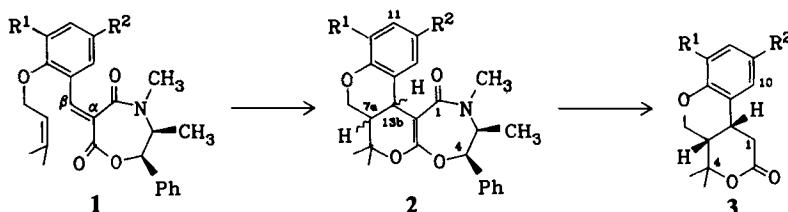
Angew. Chem. 97 (1985) 787 ... 788

Stereoselektive nucleophile Addition an ein bicyclisches Keton; Steuerung des Reaktionsverlaufs durch eine entfernte Tricarbonyl(dien)eisen-Gruppe

Die Aufspaltung der Retinylidenabsorption in zwei Excitonanregungen geht aus dem CD-Spektrum des Dimers von **1** hervor. Das Dimer enthält einen zehngliedrigen Ring mit zwei Wasserstoffbrücken; dadurch sind die Chromophore räumlich streng fixiert ($R^1 = \text{CH}_2\text{OH}$, $R^2 = \text{CH}(\text{CH}_3)_2$).



Eine intramolekulare Cycloaddition mit 98% *de* gelingt beim Heterodien **1**, $R^1 = R^2 = \text{H}$. Der so erhaltene *cis*-anellierte (7aS,13b*R*)-Tetracyclus **2** ergibt durch Abspaltung der chiralen Hilfsgruppe das Lacton **3**.



Ein Trisaccharid mit einem Aminouronsäurerest ist die Repetiereinheit eines Oligosaccharids, das die familienspezifische immundeterminante Struktur von *Enterobacteriaceae* repräsentiert. Jetzt gelang die Synthese des Derivats **1** dieses Trisaccharids, was die Erzeugung entsprechender synthetischer Antigene ermöglichen sollte.

β -D-ManpNAcA-(1 \rightarrow 4)- α -D-GlcNAc-(1 \rightarrow 3)- α -D-Fucp4NAc(CH₂)₈CO₂Me **1**

U. Wingen, L. Simon,
M. Klein, V. Buß*

Angew. Chem. 97 (1985) **788** ... 790

UV- und CD-spektroskopischer Nachweis der Selbstassoziation einer Schiff-Base von all-*trans*-Retinal

L.-F. Tietze*, S. Brand, T. Pfeiffer

Angew. Chem. 97 (1985) **790** ... 791

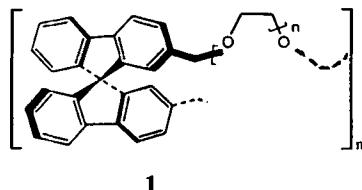
Hohenantioselektive intramolekulare Hetero-Diels-Alder-Reaktionen zur Synthese enantiomerenreiner tricyclischer Lactone

H. Paulsen*, J.-P. Lorentzen

Angew. Chem. 97 (1985) **791** ... 792

Synthese der immunologisch essentiellen Saccharidsequenz des „Enterobacterial Common Antigens“

Durch Ringe mit 26 bis 104 Gliedern zeichnen sich die Titelverbindungen **1** aus, die phasentransfer-katalysiert mit guten Ausbeuten erhältlich sind. Die Kristallstrukturen der bekannten Spezies mit $n=1$, $m=2$ und $n=m=2$ unterscheiden sich stark. Isoliert wurden ferner die neuen Verbindungen mit $n=1$, $m=4, 6, 8$ und $n=2$, $m=4$.

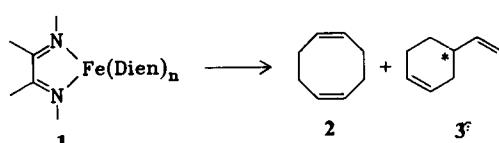


M. Dobler, M. Dumić,
M. Egli, V. Prelog*

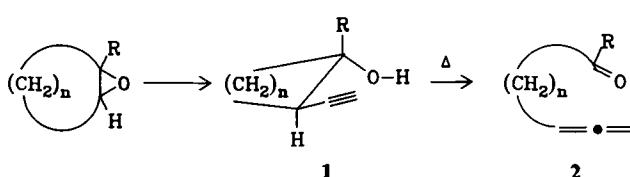
Angew. Chem. 97 (1985) **793** ... 794

Chirale Poly(9,9'-spirobifluorene)-kronenether

Mit 1,4-Diaza-1,3-dien-eisen(0)-Katalysatoren lässt sich Butadien gesteuert cyclodimerisieren. Im Moment der Produktablösung sind am Metallzentrum mindestens drei Dieneinheiten vorhanden; Codimerisierungen legen die Anwesenheit von sogar vier Dienen nahe.



Als allgemeine Methode zur Synthese von Allenen empfiehlt sich die thermische Fragmentierung von 3-Alkin-1-olen. Aus cyclischen Verbindungen dieses Typs wie **1** sind Allenaldehyde und -ketone **2** erhältlich.



H. tom Dieck*, J. Dietrich

Angew. Chem. 97 (1985) **795** ... 796

Selektivität und Mechanismus der Dien-Cyclodimerisierung an Eisen(0)-Komplexen

H. Hopf*, R. Kirsch

Angew. Chem. 97 (1985) **796** ... 797

Neue Retro-En-Reaktionen von β -Hydroxyacetylenen

* Korrespondenzautor

Neue Bücher

| | |
|---|---|
| Bacterial Endotoxin. Chemical, Biological and Clinical Aspects J. Y. Homma, S. Kanegasaki, O. Lüderitz, T. Shiba, O. Westphal | D. Keppler <i>Angew. Chem.</i> 97 (1985) 798 |
| Analytical Methods in Human Toxicology. Part 1 A. S. Curry | G. Spiteller <i>Angew. Chem.</i> 97 (1985) 798 |
| Total Synthesis of Natural Products; The "Chiron" Approach S. Hanessian | K. C. Nicolaou <i>Angew. Chem.</i> 97 (1985) 798 |
| NMR-Tomographie und -Spektroskopie in der Medizin. Eine Einführung K. Roth | D. Leibfritz <i>Angew. Chem.</i> 97 (1985) 799 |
| Mammalian Semiochemistry. The Investigation of Chemical Signals Between Mammals E. S. Albone | H. Schildknecht <i>Angew. Chem.</i> 97 (1985) 799 |
| Synthetic Organic Photochemistry W. M. Horspool | J. Mattay <i>Angew. Chem.</i> 97 (1985) 800 |

Neue Geräte und Chemikalien A-258

Bezugsquellen A-269

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

In den nächsten Heften werden unter anderem folgende Aufsätze erscheinen:

N. K. Jerne
Die generative Grammatik des Immunsystems (Nobel-Vortrag)

C. Milstein
Von der Antikörperstruktur zur Diversität der Immunantwort (Nobel-Vortrag)

G. Köhler
Herstellung und Diversifizierung von monoklonalen Antikörpern (Nobel-Vortrag)

B. Merrifield
Festphasen-Synthese (Nobel-Vortrag)

O. Kahn
Zweikernkomplexe mit vorhersagbaren magnetischen Eigenschaften