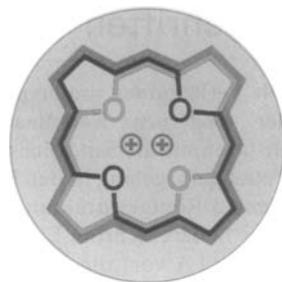


ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

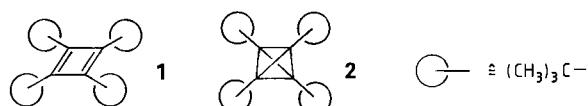
100 (1988) 3

Das Titelbild zeigt das Sauerstoff-Analogon des Porphyrins, das durch D_{4h} -Symmetrie ausgezeichnete Tetraoxaporphyrin-Dikation. Die roten, schwarzen und grauen Konturen symbolisieren die drei möglichen 18π -Hauptkonjugationswege, denen zufolge das Molekül sowohl Pyryliumionen- als auch Carbeniumionen-Charakter hat. Daß die Synthese dieser konzeptionell sehr einfachen Porphyrin-Strukturvariante – einer Art „umgepoltem Porphyrin“ und damit potentiell Wirt für kleine Anionen – so lange auf sich warten ließ, erscheint schwer verständlich, zumal furanoide Makrocyclen mit dem Ringgerüst des Dikations, die sogenannten Tetraoxaquarterene, lange bekannt und unter dem Aspekt Kronenether seit Jahren Gegenstand eingehender Untersuchungen sind. Mehr über das in prächtigen violetten Kristallen gewonnene Perchlorat des Tetraoxaporphyrin-Dikations berichten *E. Vogel et al.* auf S. 445 ff.



Aufsätze

Tetra-*tert*-butyltetrahedran – ein nutzloses Molekül? Diese provozierende Frage, vom Autor an den Anfang seines Berichtes gestellt, läßt sich nach der Lektüre nur mit „Nein“ beantworten. Tetra-*tert*-butyltetrahedran **1** ist bisher das einzige Tetrahedran. Offenbar wird es durch die umhüllenden *tert*-Butylgruppen stabilisiert. Es bildet beständige Kristalle und isomerisiert erst beim Erhitzen zu Tetra-*tert*-butylcyclobutadien **2**. Über den Einzelfall hinaus hat die Beschäftigung mit **1** Bedeutung, hat sie doch viele neue Untersuchungen angeregt und zu vielen neuen Erkenntnissen geführt.



G. Maier*

Angew. Chem. 100 (1988) 317 ... 341

Tetrahedran und Cylobutadien

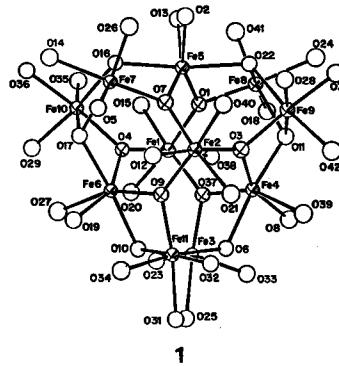
Als bemerkenswert vielseitiges Oxygenierungsreagens hat sich die Cyclohexanon-Monoxygenase erwiesen, die als Katalysator der Baeyer-Villiger-Reaktion für den Abbau von Cycloalkanonen im bakteriellen Metabolismus fungiert. Das gut untersuchte Flavoprotein enthält im aktiven Zentrum FAD-4a-O₂H und reagiert als nucleophiler und elektrophiler Sauerstoffüberträger, je nachdem, ob das Substrat elektronenarm oder -reich ist. Dieser Biokatalysator bietet sich als Reagens für die organische Synthese an.

C. T. Walsh*, Y.-C. J. Chen

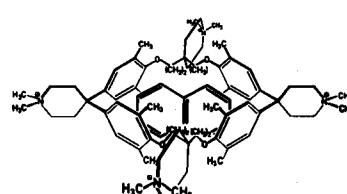
Angew. Chem. 100 (1988) 342 ... 352

Enzymatische Baeyer-Villiger-Oxidationen durch flavinabhängige Monoxygenasen

Die Bedeutung von Eisen für biologische Vorgänge ist nicht zu übersehen: So gehören der Transport von molekularem Sauerstoff, die Reduktion von Ribo- zu Desoxyribonucleotiden und die Oxidation von Methan zu Methanol zu den Phänomenen, an denen Proteine mit oxoverbrückten Eisenaggregaten im aktiven Zentrum beteiligt sind. Ihren Beitrag zum Verständnis der Eigenschaften dieser Eisen-Oxo-Proteine leisteten Anorganiker durch die Synthese und Charakterisierung oxoverbrückter Di-, Tri-, Tetra-, Hexa- und Octaeisenaggregate sowie des erstaunlich stabilen $[Fe_{11}O_6(OH)_6(O_2CPh)_{15}]$ 1.



Die Wirt-Gast-Chemie mit synthetischen Wirtmolekülen hat sich seit der Entdeckung der Kronenether stürmisch entwickelt. Spezielle Cyclophane können in wässriger Lösung mit neutralen Arenen stöchiometrische Komplexe bilden; einige davon sind ähnlich stabil wie Enzym-Substrat-Komplexe. Gezielt funktionalisierte Cyclophane komplexieren ihre Substrate wie Enzyme in einer vorgelagerten Gleichgewichtsreaktion. Rechts ist ein Komplex eines Cyclophans mit Naphthalin skizziert.



S. J. Lippard*

Angew. Chem. 100 (1988) 353 ... 371

Oxoverbrückte Polyeisenzentren in Biologie und Chemie

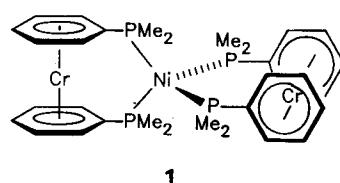
F. Diederich*

Angew. Chem. 100 (1988) 372 ... 396

Cyclophane zur Komplexierung von Neutralmolekülen

Zuschriften

Die Verknüpfung prototypischer Baugruppen der modernen Koordinationschemie, des Bis(aren)metall-Sandwichs und des NiP_4 -Tetraeders, gelang in der Titelverbindung 1. Gemäß Röntgenstrukturanalyse liegen in 1 zwei Bis(aren)chrom-Einheiten im Abstand von 8.49 Å vor; die Ring-Metall-Ring-Achsen stehen senkrecht zueinander. Die Dipol-Dipol-Wechselwirkung über große Distanz gibt sich im ESR-Spektrum von $1^{\pm\pm}$ durch ein Halbfeldsignal ($\Delta M_s = 2$) zu erkennen.

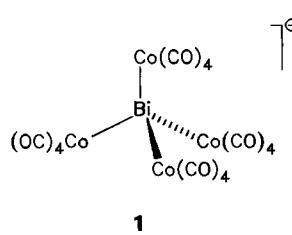


C. Elschenbroich*, G. Heikenfeld, M. Wünsch, W. Massa, G. Baum

Angew. Chem. 100 (1988) 397 ... 399

Elektron-Elektron/Spin-Spin-Wechselwirkung über große Distanz, studiert am Diradikaldikation $[Di\{bis(dimethylphosphino-\eta^6\text{-benzol})chrom(1)\}nickel(0)]^{\pm\pm}$

Zwei Elektronen zu viel am Zentralatom, dies unterscheidet das Anion 1 von anderen offenen, tetraedrischen $[E\{ML_4\}_4]$ -Komplexen. Die beiden zusätzlichen Elektronen sind ungepaart, so daß 1 paramagnetisch ist, und stereochemisch offensichtlich nicht aktiv. 1 entsteht als $[Cp_2Co]^\oplus$ -Salz aus $[Cp_2Co][Co(CO)_4]$ und $[Bi[Co(CO)_4]_3]$ in sehr guter Ausbeute. Eine Röntgenstrukturanalyse ergab, daß in 1 extrem lange Bi-Co-Bindungen vorliegen.

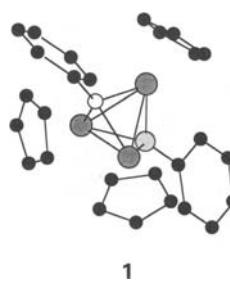


J. S. Leigh, K. H. Whitmire*

Angew. Chem. 100 (1988) 399 ... 400

$[Cp_2Co][Bi[Co(CO)_4]_3]$: Ein paramagnetischer, tetraedrischer Zehnelektronenkomplex des Bismuts

Ein metallreiches Metallaboran ($M/B > 1$), die Titelverbindung 1, entsteht in einem Schritt bei der Umsetzung des Cobaltkomplexes $[CpCo(PPh_3)_2]$ mit $BH_3 \cdot THF$. Dabei verschiebt sich eine Phenylgruppe von Phosphor zu Bor. Der neue Cluster $[Cp_3Co_3PBPh_2]$ 1 ist isoelektronisch mit $[Cp_3Co_3C_2R_2]$; aus den Strukturunterschieden wird auf polaren Charakter in 1 geschlossen ($R = z. B. Me$).

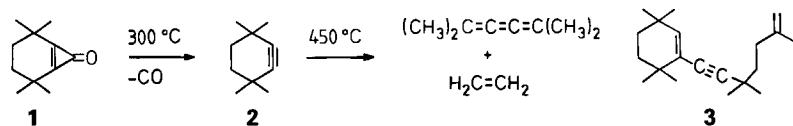


J. Feilong, T. P. Fehlner*, A. L. Rheingold*

Angew. Chem. 100 (1988) 400 ... 402

Synthese von 2,3,4-Tris(η^5 -cyclopentadienyl)-1,5-diphenyl-1-phospho-2,3,4-tricobalta-closo-pentaboran(5); Übertragung einer Phenylgruppe von Phosphor auf Bor

Blitzvakuum-Pyrolyse des Cyclopropenons 1 ergibt bei 300–400 °C CO und die IR-spektroskopisch und chemisch charakterisierte Titelverbindung 2, die in einer Argonmatrix bei 12 K abgefangen werden kann. Bei Bestrahlung von 2 in Anwesenheit von CO entsteht wieder 1. Das Cyclohexinderivat 2 dimerisiert bei 45 K zu 3. Bei sehr hohen Temperaturen zerfällt das aus 1 entstehende Cyclohexin 2 unter Cycloreversion zu Ethylen und Tetramethylbutatrien.



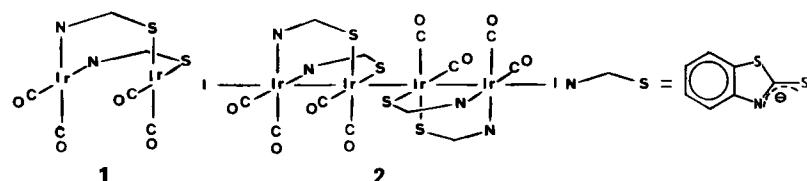
W. Sander, O. L. Chapman*

Angew. Chem. 100 (1988) 402...403

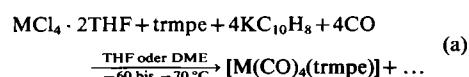
3,3,6,6-Tetramethylcyclohexin

Elektronenmikroskopie und Elektronenbeugungsstudien am 70K-Supraleiter $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.7}$, ergaben, daß zwei Kristallsorten vorliegen: solche mit tetragonaler Symmetrie und solche, in denen die tetragonale Elementarzelle orthorhombisch verzerrt ist. In den Kristallen treten einerseits orientierte Domänen (Bildung von Überstrukturen) und andererseits Mikrodomänen auf; diese röhren von den Elementarzellverzerrungen her. Möglicherweise besteht ein Zusammenhang zwischen den Strukturverzerrungen und der Supraleitung, eine Vermutung, die durch vergleichende Betrachtung der Supraleiter $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.7}$ und $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$ sowie des Nicht-Supraleiters $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ gestützt wird.

Während die lichtinduzierte I_2 -Addition an den Ir_2 -Komplex 1 in einer normalen oxidativen Addition in CH_2Cl_2 den entsprechenden Ir_2 -Komplex mit einer Ir–Ir-Bindung gibt, entsteht bei der gleichen Reaktion in Toluol ohne Bestrahlung der lineare Ir_4 -Cluster 2. Die zentrale, nicht überbrückte Ir–Ir-Bindung ist 2.828(2) Å lang; die beiden äußeren Ir–Ir-Bindungen (2.731(2) Å) sind von den vier über ein S- und ein N-Atom koordinierenden Liganden symmetrisch überbrückt.



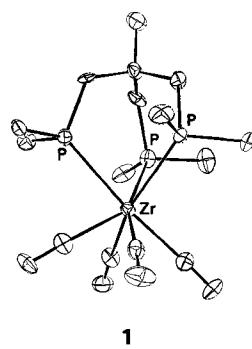
Orangerot bis tiefviolettt sind die Titelverbindungen $[\text{M}(\text{CO})_4(\text{trmpe})]$, $\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$, die nach Gleichung (a) in 20% (Hf-Komplex) bis 56% Ausbeute (Ti-Komplex) hergestellt werden können. Der Zr-Komplex 1 hat eine 4:3-Pianostuhl-Struktur, wobei die Bindungslängen im Erwartungsbereich liegen ($\text{trmpe} = \text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{PMe}_2)_3$, DME = Dimethoxyethan).



M. A. Ciriano, S. Sebastián,
L. A. Oro*, A. Tiripicchio,
M. Tiripicchio Camellini, F. J. Lahoz

Angew. Chem. 100 (1988) 403...405

Vierkernige Komplexe als Zwischenstufen transanularer oxidativer Additionsreaktionen; Struktur des ersten linearen Tetrairidiumclusters

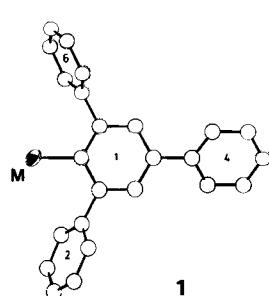


D. W. Blackburn, K. M. Chi,
S. R. Frerichs, M. L. Tinkham,
J. E. Ellis*

Angew. Chem. 100 (1988) 408...409

$[\text{M}(\text{CO})_4(\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{PMe}_2)_3)]$, $\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$, Komplexe mit nullwertigem Titan, Zirconium und Hafnium; die erste strukturelle Charakterisierung eines Zr^0 -Carbonylkomplexes

Die sehr ungewöhnliche Koordinationszahl 1 am Metall, die eine hohe Reaktivität gegenüber kleinen Molekülen wie NO und CO zur Folge hat, konnte in den Titelverbindungen $\text{Ph}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{M}$ ($\text{M} = \text{Cu}$; 1a, $\text{M} = \text{Ag}$; 1b) erstmals dank des sterisch äußerst anspruchsvollen Arylliganden „1,3,5-Triphenylphenyl“ verwirklicht werden. Die C1-Metall-Abstände sind extrem kurz (1a: 1.890(6) Å, 1b: 1.902(5) Å).

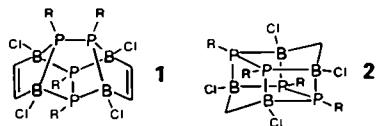


R. Lingnau, J. Strähle*

Angew. Chem. 100 (1988) 409...410

$2,4,6\text{-Ph}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{M}$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}$), monomere Cu^1 - und Ag^1 -Komplexe mit der Koordinationszahl 1

Die Größe der Kohlenwasserstoffbrücke zwischen den Boratomen bestimmt die Struktur der CBP-Polykyclen 1 und 2. Während $C_4B_4P_4$ eine Cunean-Struktur bildet, wird mit $C_2B_4P_4$ eine cubanaloge Anordnung erhalten.



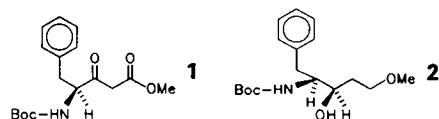
Vielseitig einsetzbar sollten die *N*-geschützten Aminosäuren **1** und **2** sein, die nun in guten bis sehr guten Ausbeuten zugänglich sind. Als beste Schutzgruppe für die Carboxyfunktion erwies sich die Allylgruppe. Der präparative Nutzen von **1** und **2** wurde durch die Synthese einiger mit Leu-Enkephalin verwandter Dipeptide gezeigt.



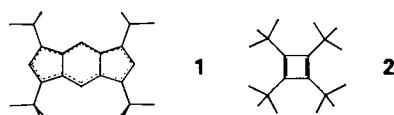
2, das formale Dimer eines Stannacyclopropan, entsteht bei der Reaktion von **1** mit Dichlordimethylstannan als farblose, an der Luft beständige Substanz. Eine Röntgenstrukturanalyse ergab, daß die Moleküle als Racemat zweier enantiomerer Twistkonformationen vorliegen. Eine Enantiomerentrennung war bisher nicht möglich. **1** wird durch Li-Addition an Butatrienderivate erhalten.



Hochdiastereoselektiv und in großen Mengen kann **1** mit *Hansenula anomala* reduziert werden. Aus 50 g **1** lassen sich 35 g des (3*S*)-Alkohols **2** mit 98% *de* gewinnen. **1** wurde aus Malonat und dem Imidazolid der Aminosäure Phenylalanin erhalten. Damit sollten je nach Wahl der α -Aminosäure fast beliebige Statin-Analoga – (3*S*)-R-CH(NH₂)-CH(OH)-CH₂-CO₂H – zugänglich sein, die unter anderem als Bestandteile blutdrucksenkender Medikamente von Interesse sind.



Unterschiedlich sind die Antworten auf die Titelfrage für beide Verbindungen: Bei **1** wird im Kristall bei 100 K röntgenographisch die Struktur beobachtet, die dem Übergangszustand des freien Moleküls zwischen den beiden möglichen Valenztautomerien entspricht. Dagegen enthält der Kristall von **2** Moleküle mit deutlich rechteckiger Struktur des Vierrings in zwei um 90° gegenüberliegenden Orientierungen. Der Übergangszustand von **1** wird im Kristall zum energetisch günstigeren Zustand, da er eine bessere Packung der *tert*-Butylgruppen ermöglicht. Diese Untersuchungen widerlegen aufs neue die aus sterischen Gründen für plausibel gehaltene nahezu quadratische Form des Vierrings von **2**.



Aus PN und O₃ entsteht in einer Argon-Matrix durch Photolyse molekulares PNO. Seine Struktur lässt sich aus dem IR-Spektrum als P=N=O ableiten, da eine Bande bei $\bar{\nu}=1755\text{ cm}^{-1}$ nur einer N-O-Schwingung zugeordnet werden kann. Diese Struktur widerspricht der chemischen Intuition, nach der das Isomer NPO stabiler sein sollte, ist aber in Einklang mit den Ergebnissen quantenchemischer Rechnungen, nach denen PNO 22 kJ mol⁻¹ stabiler ist als NPO.

M. Drieß, H. Pritzkow, W. Siebert*

Angew. Chem. 100 (1988) 410...411

Neuartige Bor-Phosphor-Käfige mit $C_4B_4P_4$ - und $C_2B_4P_4$ -Gerüsten

K. Gunnarsson, L. Grehn,
U. Ragnarsson*

Angew. Chem. 100 (1988) 411...412

Synthese und Eigenschaften von *N*^a-Di-*tert*-butoxycarbonyl- und *N*^a-Benzoyloxy-carbonyl-*tert*-butoxycarbonylaminosäuren

A. Maercker*, F. Brauers, W. Brieden,
M. Jung, H. D. Lutz

Angew. Chem. 100 (1988) 413...414

Ein Tetramethylen-1,4-distannacyclohexan aus 3,4-Dilithio-2,5-dimethyl-2,4-hek-sadien und Dichlordimethylstannan, das erste Dimetalla[6]radicalen

P. Raddatz, H.-E. Radunz*,
G. Schneider, H. Schwartz

Angew. Chem. 100 (1988) 414...415

Reduktion mit Hefezellen, der Schlüsselschritt einer effizienten Synthese von (3*S*,4*S*)-4-Amino-3-hydroxypentansäuren

J. D. Dunitz*, C. Krüger,
H. Irngartinger, E. F. Maverick,
Y. Wang, M. Nixdorf

Angew. Chem. 100 (1988) 415...418

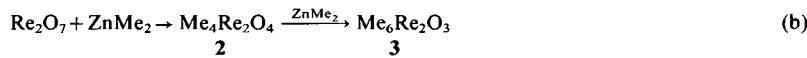
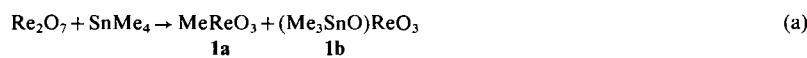
Gleichgewichtsstruktur, stabilisierter Übergangszustand oder Fehlordnung im Kristall? – Tieftemperatur-Kristallstrukturanalysen der antiaromatischen Systeme Tetra-*tert*-butyl-s-indacen und Tetra-*tert*-butylcyclobutadien

R. Ahlrichs, S. Schunck, H. Schnöckel*

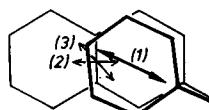
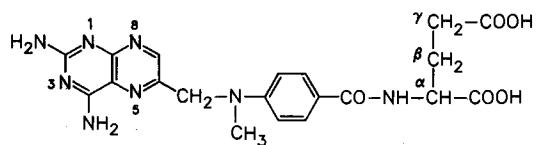
Angew. Chem. 100 (1988) 418...420

Zur Struktur von molekularem PNO, Matrixisolation und ab-initio-Rechnungen

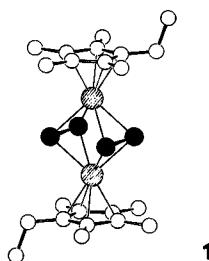
Selektiv und in guten Ausbeuten entstehen Metathese-Katalysatoren auf Rheniumbasis gemäß (a) und (b) aus Re_2O_7 . In Gegenwart von SnMe_4 sind alle vier Komplexe katalytisch aktiv, ohne SnMe_4 katalysiert nur noch 3, die methylreichste Verbindung, die Metathese. 2 ist die einzige diamagnetische Verbindung in der Reihe $\text{R}_{6-2n}\text{ReO}_n$, was auf die Spinpaarung in der Re-Re-Bindung zurückzuführen ist.



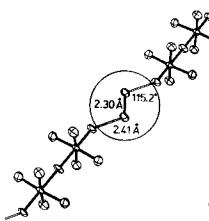
Ein enger Kontakt der beiden chromophoren Ringsysteme im Antimetabolicum Methotrexat kommt durch Faltung des Moleküls zustande (siehe kleines Bild rechts). Das ist das Ergebnis einer UV- und CD-spektroskopischen Untersuchung bei tiefer Temperatur. Die Konformation wird durch Wasserstoffbrücken zusammengehalten.



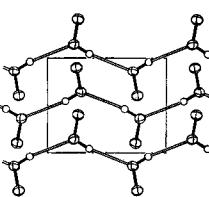
Gibt es cyclo-P₄ als Komplexligand? Eine Teilantwort auf diese Frage wird durch die Strukturaufklärung der Titelverbindung 1 ermöglicht. Sie wurde durch Cothermolyse von $[(\text{C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Rh}(\text{CO})_2]$ und weißem Phosphor (P_4) synthetisiert. Die vier P-Atome in 1 bilden ein $(\text{P}_2)_2$ -Rechteck, das parallel zu den beiden Fünfringen angeordnet ist (Rh: schraffiert; P: schwarz).



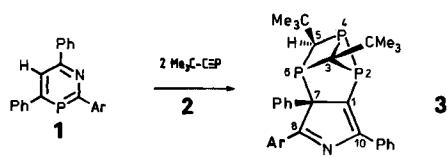
Zwei kristalline Assoziate aus dem Supersäure-System HF-SbF_5 wurden isoliert und als $\text{H}_3\text{F}_2^{\oplus}\text{Sb}_2\text{F}_10^{\ominus}$ 1 und $\text{H}_2\text{F}^{\oplus}\text{Sb}_2\text{F}_11^{\ominus}$ charakterisiert. Es handelt sich um die ersten Kristallstrukturbestimmungen an Fluoroniumsalzen. Das $\text{H}_3\text{F}_2^{\oplus}$ -Ion von 1 enthält eine sehr starke Wasserstoffbrücke zwischen den beiden Fluoratomen und hat *trans*-Konformation.



Die Selbstassoziation von HO^{\oplus} im festen Zustand wurde durch Röntgenstrukturanalyse bei -160°C untersucht; es liegen O-H...O-Brücken vor. Als Protonenacceptor der intermolekularen Wasserstoffbrückenbindung dient somit das Sauerstoffatom; O-H...F-Brücken spielen keine Rolle.



Tetracyclische Käfigverbindungen 3 entstehen überraschenderweise bei der Titelreaktion aus 1 und dem Phosphaalkin 2 (Molverhältnis 1:2). Mit Alkinen setzt sich 1 bekanntlich über die nicht stabilen Heterobarrelene zu Phosphininen um. Würde sich 2 hier wie ein Alkin verhalten, so müßte es 1,3-Diphosphinine mit 1 bilden.



W. A. Herrmann*, J. G. Kuchler,
J. K. Felixberger, E. Herdtweck,
W. Wagner

Angew. Chem. 100 (1988) 420 ... 422

Methylrheniumoxide: Synthese aus Re_2O_7 und Katalyseaktivität in der Olefin-Metathese

P. Faupel, V. Buß*

Angew. Chem. 100 (1988) 422 ... 423

Nachweis einer gefalteten Konformation von Methotrexat in Lösung

O. J. Scherer*, M. Swarowsky,
G. Wolmershäuser

Angew. Chem. 100 (1988) 423 ... 424

$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Rh}(\mu,\eta^2\text{-P}_2)_2\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})]$, ein Sandwichkomplex mit P_4 -Rechteck

D. Mootz*, K. Bartmann

Angew. Chem. 100 (1988) 424 ... 425

Die Fluoronium-Ionen $\text{H}_2\text{F}^{\oplus}$ und $\text{H}_3\text{F}_2^{\oplus}$: Charakterisierung durch Kristallstrukturanalyse

W. Poll, G. Pawelke,
D. Mootz*, E. H. Appelman

Angew. Chem. 100 (1988) 425 ... 426

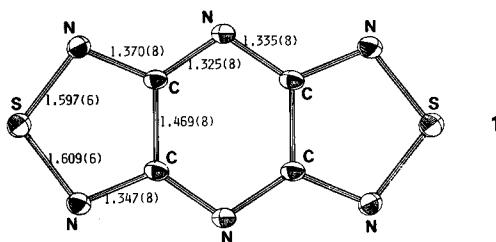
Die Kristallstruktur der unterfluorierten Säure: Kettenbildung durch O-H...O-Brücken

G. Märkl*, S. Dietl,
M. L. Ziegler, B. Nuber

Angew. Chem. 100 (1988) 426 ... 428

Umsetzung von 1,3-Azaphosphininen mit 2-*tert*-Butyl-1-phosphaethin - 9-Aza-2,4,6-triphosphatetracyclo[5.3.0.0^{2,4}.0^{3,6}]deca-8,10(1)-dien

Obwohl es **keine elektronenziehenden Substituenten** enthält und ein 14π -Elektronensystem ist, lässt sich **1** erstaunlich leicht reduzieren. Im Festkörper liegen über S-N-Kontakte gebildete Bänder vor, die durch weitere S-N-Wechselwirkungen dreidimensional verknüpft sind. Als exzellenter Elektronenacceptor könnte sich **1** für die Synthese neuer organischer Leiter eignen.

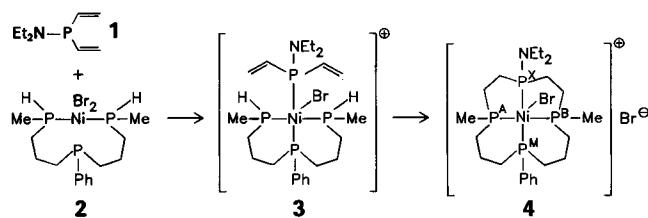


Weil sie als **Löslichkeitsvermittler** fungieren! Cyclodextrine schließen den hydrophoben Teil der Detergensmoleküle in ihren Hohlraum ein und stören so die Bildung von Micellen ebenso wie die von Monoschichten an der Grenzfläche Luft/Wasser. Das erste erhöht die kritische Micellbildungskonzentration, das zweite die Oberflächenspannung. Am deutlichsten ist der Effekt, wenn die Größen von Cyclodextrin-Hohlraum und hydrophobem Teil des Detergensmoleküls möglichst gut übereinstimmen. Damit sind Cyclodextrine unter anderem als Schaumbremser geeignet.

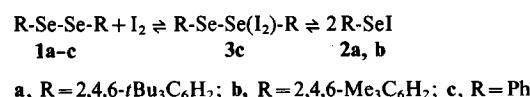
Exotherm sollte die Isomerisierung (**a**) sein, und sie sollte eine Aktivierungsbarriere von 23 kcal mol^{-1} aufweisen. Das sind die Ergebnisse von ab-initio-MP4-Rechnungen, die darüber hinaus für eine einleitende Pyramidalisierung am zentralen O-Atom sprechen, die durch π -Donorsubstituenten wie Fluor erleichtert wird: Bei *cis*- und *trans*-HFCO₂ beträgt die Aktivierungsenergie nur noch 17 bzw. 8 kcal mol^{-1} . Allerdings ist Fluordioxiran kinetisch noch weniger stabil als **2**. Erst geminale Methylgruppen bewirken sowohl eine thermodynamische als auch eine kinetische Stabilisierung.



Der **Templateffekt von Ni^{II}** wurde genutzt, um substituierte Kronenphosphane - Phosphoranaloga der Kronenether - in komplexierter Form herzustellen. Über die wahrscheinliche Zwischenstufe **3** addiert sich **1** praktisch quantitativ an das in den Komplex **2** eingebundene tertiär-disekundäre Triphosphan. Die Reaktivität der P-N-Bindung von **4** ermöglicht den Einbau anderer Substituenten wie Cl[⊖] und SH[⊖] in das Ligandengerüst.



Achtgliedrige, leicht gewellte Ringe [-Se(Ph)-Se(Ph)-I-I-Se(Ph)-Se(Ph)-I-I-] enthält die kristalline Titelverbindung **3c**; in Analogie zu den sperrig substituierten Spezies **2a, b** war die Struktur PhSeI erwartet worden. **3c** mit seinen hypervalenten Iod- und Selenatomen markiert einen „eingefrorenen Zwischenzustand“ der Dismutation von Selen-Selen-Bindungen mit Iod. Sich rasch einstellende Gleichgewichte zwischen den Edukten **1** und den Produkten **2** und **3** bieten eine Erklärung für die iodkatalysierte Kristallisation erstarter Selenschmelzen.



Y. Yamashita*, K. Saito, T. Suzuki, C. Kabuto, T. Mukai, T. Miyashi

Angew. Chem. 100 (1988) **428** ... 429

Bis([1,2,5]thiadiazolo)[3,4-*b*;3',4'-*e*]pyrazin, ein neuer Heterocyclus mit 14π -Elektronen und hoher Elektronenaffinität

W. Saenger*, A. Müller-Fahrnow

Angew. Chem. 100 (1988) **429** ... 431

Cyclodextrine erhöhen die Oberflächenspannung und die kritische Micellbildungskonzentration von Detergentslösungen

D. Cremer*, T. Schmidt, J. Gauss, T. P. Radhakrishnan

Angew. Chem. 100 (1988) **431** ... 432

Zur Bildung von Dioxiran aus Carbonyl-oxid

D. J. Brauer, T. Lebbe, O. Stelzer*

Angew. Chem. 100 (1988) **432** ... 434

Templatsynthese von makrocyclischen Multiphosphanliganden mit funktionellen Gruppen

S. Kubiniok, W.-W. du Mont*, S. Pohl*, W. Saak

Angew. Chem. 100 (1988) **434** ... 435

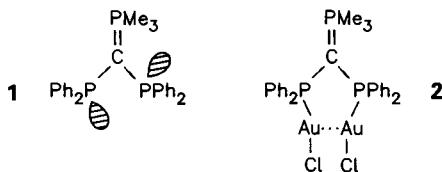
Das Reagens Diphenyldiselen/Iod: Kein „Phenylselenenyliodid“, sondern ein Charge-Transfer-Komplex mit cyclischen Einheiten

Im durchscheinenden Licht rot und im reflektierten Licht grün erscheinen Kristalle des Titelkomplexes **1**, der bei der Umsetzung von $[\text{Rh}(\text{PMe}_3)_3\text{Cl}]$ mit 0.5 Äquiv. SnCl_2 in THF in 89% Ausbeute erhalten wird. Die Struktur des elektronenreichen Komplexes **1** ist durch eine gewinkelte Rh-Sn-Rh-Einheit ($142.52(3)^\circ$) gekennzeichnet. Ein analoger Ir_2Sn -Komplex wurde gleichfalls synthetisiert.

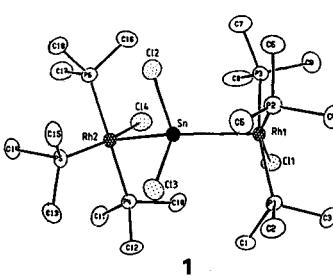
Als η^3 -Ligand gegenüber $\text{Fe}(\text{CO})_3$ und als Bis- η^1 -Ligand gegenüber CpNi fungiert das Diphosphaallylsystem in **1**. Die symmetrische Struktur wird unter anderem durch die linienarmen NMR-Spektren belegt, die η^3 -Koordination durch den kurzen Fe-C_{allyl}-Abstand von 202.5 pm (R=Tri-*tert*-butylphenyl).

Die Addition eines Bislactimethercarbens an ein Arylethin ist der Schlüsselschritt in der Synthese der Titelverbindungen **1**. *cyclo*-(L-Val-Gly) **2**, als Bislactimether eingesetzt, liefert praktisch enantiomerenrein die Zielmoleküle (*R*)-**1**, *ent*-**2** entsprechend die (*S*)-Isomere. Verbindungen des Typs **1** sollten sehr wirksame Suizid-Inhibitoren für pyridoxalphosphatabhängige Enzyme sein (R=H, CH_3 , Cl).

Au-Au-Abstände von nur 3.000 Å im Komplex **2** sind ein überzeugender Beweis für die Existenz attraktiver Wechselwirkungen zwischen Au^1 -Zentren. **2** entsteht aus **1** und $[(\text{CO})\text{AuCl}]$ unter Rotation einer C-P-Bindung. **1**, Ph statt Me, ist für diese Reaktion sterisch zu stark gehindert.



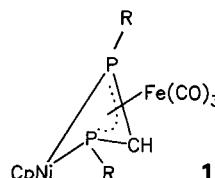
Drei Goldatome am gleichen Kohlenstoffatom enthält die neue Verbindung **1**. Alle drei Au-C-Abstände sind annähernd gleich. Eine weitere Besonderheit: d^{10} - d^{10} -Wechselwirkungen führen zu Au-Au-Abständen von nur ca. 3.2 Å; entsprechend sind die Tetraederwinkel Au-C-Au auf ca. 100° verkleinert.



D. M. T. Chan, T. B. Marder*

Angew. Chem. 100 (1988) 436...437

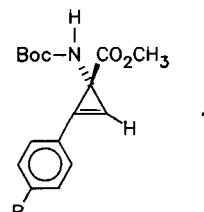
Synthese, Struktur und Bindungsverhältnisse von $[\text{Cl}_2\text{Sn}(\text{Rh}(\text{PMe}_3)_3\text{Cl}_2)] \cdot \text{THF}$, einer ungewöhnlichen Sn^{II} - Rh^1 -Verbindung



R. Appel*, W. Schuhn, M. Nieger

Angew. Chem. 100 (1988) 437...438

Das erste an zwei Metallzentren koordinierte Diphosphaallylsystem



U. Schöllkopf*, B. Hupfeld, S. Küper, E. Egert*, M. Dyrbusch

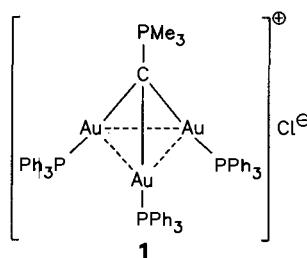
Angew. Chem. 100 (1988) 438...439

Enantioselektive Synthese von (*R*)-*N*-Boc-1-amino-2-aryl-cyclopropen-1-carbonsäuremethylester

H. Schmidbaur*, W. Graf, G. Müller

Angew. Chem. 100 (1988) 439...441

Schwache intramolekulare Bindungsbeziehungen: Die konformationsbestimmende attraktive Wechselwirkung zwischen Gold(I)-Zentren

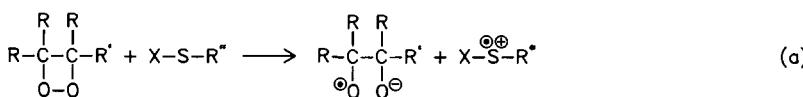


H. Schmidbaur*, F. Scherbaum, B. Huber, G. Müller

Angew. Chem. 100 (1988) 441...443

Polyauriomethan-Verbindungen

Vicinale Diole und Disulfide sind die Produkte der Titelreaktion, die vermutlich durch eine Einelektronenübertragung gemäß (a) eingeleitet wird ($X = \text{H}$). Ausgehend vom Radikalionspaar in (a) lassen sich auch die Sauerstoffübertragung bei der Reaktion von Dioxetanen und Sulfiden ($X = \text{R}'$) sowie die in beiden Fällen als Nebenreaktion beobachtete Spaltung eines Dioxetanmoleküls in zwei Ketonmoleküle erklären. Erste experimentelle Belege dafür, daß in biologischen Systemen die Reduktion von Dioxetanen durch Glutathion tatsächlich für deren Umwandlung in nicht-toxische Verbindungen entscheidend ist, wurden gefunden.

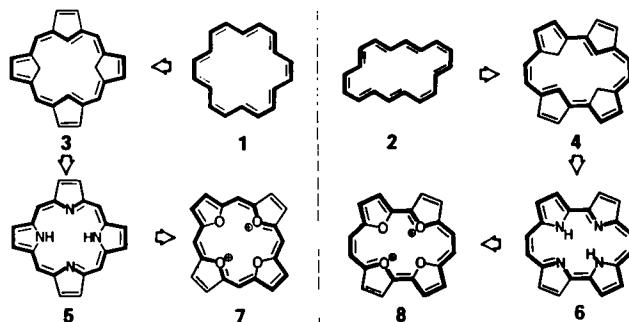


W. Adam*, B. Epe, D. Schiffmann, F. Vargas, D. Wild

Angew. Chem. 100 (1988) 443...445

Reduktion von 1,2-Dioxetanen durch Thiole als mögliche Schutzreaktion gegen photochemische Schädigung der DNA in der Zelle

Das bekannte, äußerst reaktive [18]Annulen 1 und das hypothetische Isomer 2 sollten sich durch CH₂- und CH=CH-Gruppen als innere bzw. äußere Brücken stabilisieren lassen. Die entsprechenden Kohlenwasserstoffe 3 bzw. 4 sind nicht bekannt, obwohl sie als Bindeglieder zwischen den nicht-natürlichen Annulenen und dem Porphyrin 5 bzw. dem kürzlich erstmals synthetisierten Porphycen 6 von großem Interesse sind. Gelungen ist jetzt die Herstellung der Tetraoxa-Analoga von 5 und 6, d. h. der Dikationen 7 bzw. 8. Sie konnten in beiden Fällen als Perchlorate isoliert und strukturell charakterisiert werden, wobei ihre Verwandtschaft mit 5 bzw. 6 offen zu Tage trat. Während bei der Synthese von 7 der entscheidende Schritt eine MacDonald-Kondensation war, der direkt eine Oxidation folgte, führte der Weg zu 8 über eine McMurry-Kupplung mit anschließender Oxidation. Die Umsetzung von 2,2'-Difurylmethan mit Formaldehyd ergab in geringer Ausbeute Tetraoxaporphyrinogen, das sich mit Salpetersäure tatsächlich zum Tetraoxaporphyrin oxidieren ließ.



E. Vogel*, W. Haas, B. Knipp,
J. Lex, H. Schmidkler

Angew. Chem. 100 (1988) 445 ... 448

Tetraoxaporphyrin-Dikation

W. Haas, B. Knipp, M. Sicken,
J. Lex, E. Vogel*

Angew. Chem. 100 (1988) 448 ... 450

Tetraoxaporphyrinogen (Tetraoxaquateinen): Oxidation zum Tetraoxaporphyrin-Dikation

E. Vogel*, M. Sicken,
P. Röhrig, H. Schmidkler,
J. Lex, O. Ermer

Angew. Chem. 100 (1988) 450 ... 453

Tetraoxaporphycen-Dikation

Neue Bücher 453

Neue Geräte und Chemikalien A-102

Bezugsquellen A-117

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

ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben von der Gesellschaft Deutscher Chemiker

Kuratorium:

H. Schmidbaur, K. Decker, H. Dörfel, H. Harnisch, H. Offermanns, H. Paulsen, C. Rüchardt, H. Rudolph, H. G. von Schnering, D. Seebach, G. Tölg, G. Wegner, A. Weiss, E.-L. Winnacker

Redaktion:

P. Gölitz, G. Kruse, E. Weber mit E. Schweikart
Pappelallee 3, D-6940 Weinheim
Tel. (06201) 602315

Telex 465516 vchwh d, Telefax (06201) 602328

Verlag und Anzeigenabteilung:

VCH Verlagsgesellschaft mbH
Postfach 1260/1280, D-6940 Weinheim

Tel. (06201) 602-0

Telex 465516 vchwh d, Telefax (06201) 602328

Erscheinungsweise:

Monatlich.
Bestellungen richten Sie bitte an Ihre Buchhandlung oder unmittelbar an den Verlag.

Adressenänderungen und Reklamationen teilen Sie bitte, je nach Weg, auf dem Sie die Zeitschrift beziehen, Ihrer Buchhandlung oder dem Verlag umgehend mit.

Buchbesprechungen: Die Redaktion behält sich bei der Besprechung von Büchern, die unverlangt zur Rezension eingehen, eine Auswahl vor. Nicht rezensierte Bücher werden nicht zurückgesandt.

Bezugspreise (zuzüglich Versandkosten):

| Bezugspreise: | |
|--|-----------|
| Jahresbezugspreis | DM 660.00 |
| Einzelheft | DM 60.00 |
| Für Mitglieder der Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh): | |
| Institutionelle Mitglieder | DM 460.00 |
| Ordentliche persönliche Mitglieder | DM 250.00 |
| Studentische Mitglieder | DM 98.00 |

GDCh-Mitglieder können die Zeitschrift nur direkt vom Verlag beziehen.

Lieferung: Im Gebiet der Bundesrepublik Deutschland durch Postzeitungsvertrieb oder durch den Sortimentsbuchhandel, nach dem Ausland direkt unter Kreuzband oder ebenfalls durch den Sortimentsbuchhandel. Lieferung erfolgt auf Rechnung und Gefahr des Empfängers. Gerichtsstand und Erfüllungsort: Weinheim.

Abbestellungen sind nur zum Ende eines Kalenderjahres möglich und müssen spätestens drei Monate vor diesem Termin beim Verlag eingegangen sein.

For the USA and Canada: Published monthly by VCH Publishers, Inc., 303 N.W. 12th Avenue, Deerfield Beach FL 33442-1788; Telex 5101011104 VCHPUB; Telefax (305) 428-8201; Telephone (305) 428-5566 or (800) 422-8824. Second-class postage paid at Deerfield Beach FL 33441. Annual subscription price: US\$ 395.00 including postage and handling charges; reduced rate for individual members of the American Chemical Society on request. - Printed in the Federal Republic of Germany.

U.S. Postmaster: Send address changes to VCH Publishers, Inc., 303 N.W. 12th Avenue, Deerfield Beach FL 33442-1788.