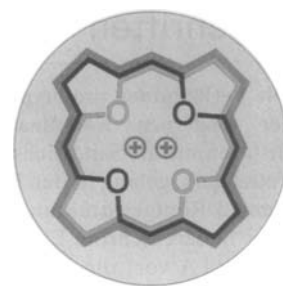


ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

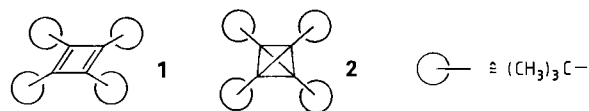
100 (1988) 3

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 Tetraoxaquaterene, 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.



Als bemerkenswert vielseitiges Oxygenierungsreagens hat sich die Cyclohexanon-Monooxygenase 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-OOH 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.

G. Maier*

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

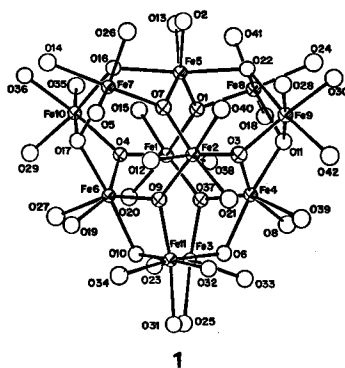
Tetrahedran und Cyclobutadien

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

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

Enzymatische Baeyer-Villiger-Oxidationen durch flavinabhängige Monooxygenasen

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 $[\text{Fe}_{11}\text{O}_6(\text{OH})_6(\text{O}_2\text{CPh})_{15}]$ **1**.

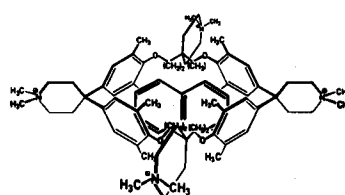


S. J. Lippard*

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

Oxoverbrückte Polyeisenzentren in Biologie und Chemie

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.



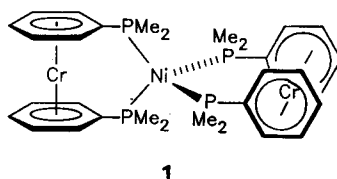
F. Diederich*

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

Cyclophane zur Komplexierung von Neutralkomplexen

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^{++} durch ein Halbfeldsignal ($\Delta M_s = 2$) zu erkennen.

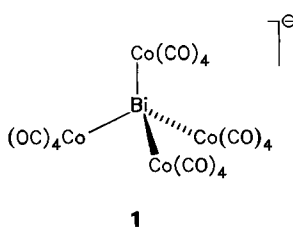


C. Elschenbroich*, G. Heikenfeld, M. Wünsch, W. Massa, G. Baum

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

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

Zwei Elektronen zu viel am Zentralatom, dies unterscheidet das Anion **1** von anderen offenen, tetraedrischen $[\text{E}(\text{ML}_4)_4]^-$ -Komplexen. Die beiden zusätzlichen Elektronen sind ungepaart, so daß **1** paramagnetisch ist, und stereochemisch offensichtlich nicht aktiv. **1** entsteht als $[\text{Cp}_2\text{Co}]^+$ -Salz aus $[\text{Cp}_2\text{Co}][\text{Co}(\text{CO})_4]$ und $[\text{Bi}[\text{Co}(\text{CO})_4]_3]$ 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

$[\text{Cp}_2\text{Co}][\text{Bi}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4]$: Ein paramagnetischer, tetraedrischer Zehnelektronenkomplex des Bismuts

Ein metallreiches Metallaboran ($M/B > 1$), die Titelverbindung **1**, entsteht in einem Schritt bei der Umsetzung des Cobaltkomplexes $[\text{CpCo}(\text{PPh}_3)_2]$ mit $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$. Dabei verschiebt sich eine Phenylgruppe von Phosphor zu Bor. Der neue Cluster $[\text{Cp}_3\text{Co}_3\text{PBPh}_2]$ **1** ist isoelektronisch mit $[\text{Cp}_3\text{Co}_3\text{C}_2\text{R}_2]$; aus den Strukturunterschieden wird auf polaren Charakter in **1** geschlossen ($R = \text{z. B. Me}$).

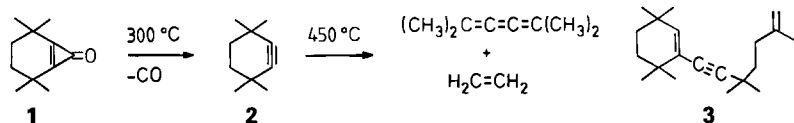


J. Feilong, T. P. Fehlner*, A. L. Rheingold*

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

Synthese von 2,3,4-Tris(η^5 -cyclopentadienyl)-1,5-diphenyl-1-phospha-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.



Elektronenmikroskopie und Elektronenbeugungsstudien am 70K-Supraleiter LaBa₂Cu₃O_{6.7} ergaben, daß zwei Kristallsorten vorliegen: solche mit tetragonalen 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 rühren von den Elementarzellverzerrungen her. Möglicherweise besteht ein Zusammenhang zwischen den Strukturverzerrungen und der Supraleitung, eine Vermutung, die durch vergleichende Betrachtung der Supraleiter LaBa₂Cu₃O_{6.7} und YBa₂Cu₃O_{6.9} sowie des Nicht-Supraleiters LaBa₂Cu₃O_{7-x} gestützt wird.

W. Sander, O. L. Chapman*

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

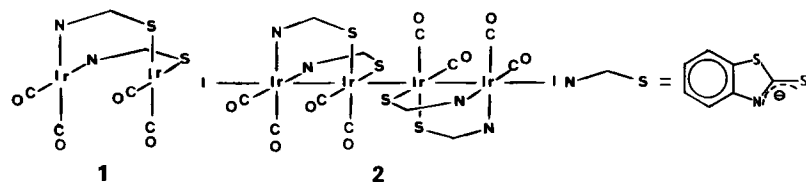
3,3,6,6-Tetramethylcyclohexin

M. Hervieu*, B. Domengès, J. Provost, F. Deslandes, B. Raveau, B. Chevalier, J. Etourneau

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

Orientierte Domänen und verzwilligte Bereiche im „tetragonalen“ Supraleiter LaBa₂Cu₃O_{6.7}

Während die lichtinduzierte I₂-Addition an den Ir₂-Komplex 1 in einer normalen oxidativen Addition in CH₂Cl₂ den entsprechenden Ir₂-Komplex mit einer Ir–Ir-Bindung gibt, entsteht bei der gleichen Reaktion in Toluol ohne Bestrahlung der lineare Ir₄-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.

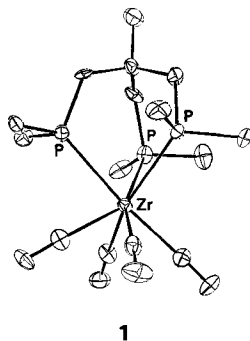
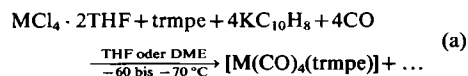


M. A. Ciriano, S. Sebastián, L. A. Oro*, A. Tiripicchio, M. Tiripicchio Camellini, F. J. Lahoz

Angew. Chem. 100 (1988) **406**...407

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

Orangerot bis tiefviolett sind die Titelverbindungen [M(CO)₄(trmpe)], M = Ti, Zr, 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 (trmpe = CH₃C(CH₂PMe₂)₃, DME = Dimethoxyethan).

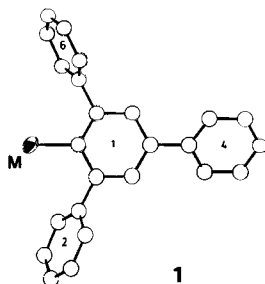


D. W. Blackburn, K. M. Chi, S. R. Frerichs, M. L. Tinkham, J. E. Ellis*

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

[M(CO)₄(CH₃C(CH₂PMe₂)₃)], M = Ti, Zr, Hf, Komplexe mit nullwertigem Titan, Zirkonium und Hafnium; die erste strukturelle Charakterisierung eines Zr⁰-Carbonylkompleses

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 Ph₃C₆H₂M (M = Cu: 1a, M = Ag: 1b) erstmals dank des sterisch äußerst anspruchsvollen Arylliganden „1,3,5-Triphe-nylphenyl“ verwirklicht werden. Die C1-Metall-Abstände sind extrem kurz (1a: 1.890(6) Å, 1b: 1.902(5) Å).

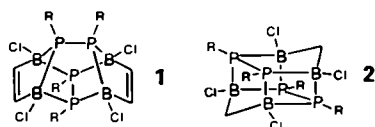


R. Lingnau, J. Strähle*

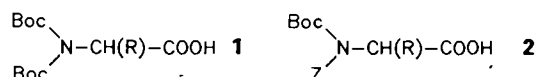
Angew. Chem. 100 (1988) **409**...410

2,4,6-Ph₃C₆H₂M (M = Cu, Ag), monomere Cu^I- und Ag^I-Komplexe mit der Koordinationszahl 1

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



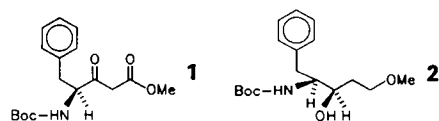
Vielseitig einsetzbar sollten die *N*-geschützten Aminosäuren **1** und **2** sein, die nun in guten bis sehr guten Ausbeuten zugänglich sind. Als beste Schutzgruppe für die Carboxyfunktion erwies sich die Allylgruppe. Der präparative Nutzen von **1** und **2** wurde durch die Synthese einiger mit Leu-Enkephalin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



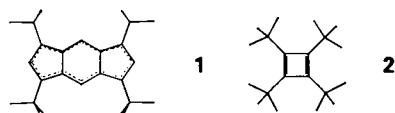
2, das formale Dimer eines Stannacyclopropan, entsteht bei der Reaktion von **1** mit Dichlordimethylstannan als farblose, an der Luft beständige Substanz. Eine Röntgenstrukturanalyse ergab, daß die Moleküle als Racemat zweier enantiomerer Twistkonformationen vorliegen. Eine Enantiomerentrennung war 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*)- $R-CH(NH_2)-CH(OH)-CH_2-CO_2H$ – 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 Valenztautomeren entspricht. Dagegen enthält der Kristall von **2** Moleküle mit deutlich rechteckiger Struktur des Vierrings in zwei um 90° gegeneinander gedrehten 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 O_3 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 $\tilde{\nu}=1755\text{ cm}^{-1}$ 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^α -Di-*tert*-butoxycarbonyl- und N^α -Benzyloxycarbonyl-*tert*-butoxycarbonylamino-säuren

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-hexadien und Dichlordimethylstannan, das erste Dimetalla[6]radialen

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

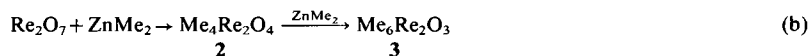
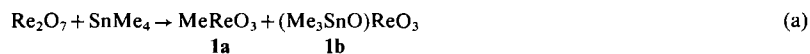
Gleichgewichtsstruktur, stabilisierter Übergangszustand oder Fehlordnung im Kristall? – Tieftemperatur-Kristallstrukturanalysen der antiaromatischen Systeme Tetra-*tert*-butyl-*s*-indacen und Tetra-*tert*-butylcyclobutadien

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

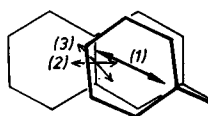
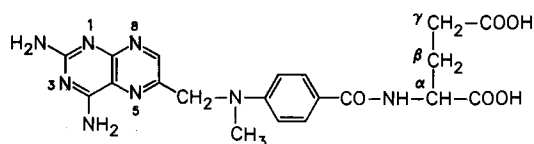
Angew. Chem. 100 (1988) **418**...420

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

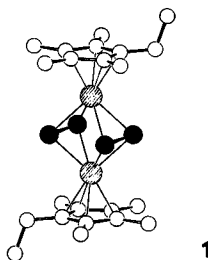
Selektiv und in guten Ausbeuten entstehen Metathese-Katalysatoren auf Rheniumbasis gemäß (a) und (b) aus Re_2O_7 . In Gegenwart von SnMe_4 sind alle vier Komplexe katalytisch aktiv, ohne SnMe_4 katalysiert nur noch **3**, die methylreichste Verbindung, die Metathese. **2** ist die einzige diamagnetische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



Ein enger Kontakt der beiden chromophoren Ringsysteme im Antimetabolum 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).



P. Faupel, V. Buß*

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

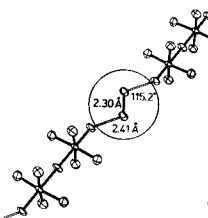
Nachweis einer gefalteten Konformation von Methotrexat in Lösung

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

Zwei kristalline Assoziate aus dem Supersäure-System HF-SbF_5 wurden isoliert und als $\text{H}_3\text{F}_2^+\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ **1** und $\text{H}_2\text{F}^+\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ charakterisiert. Es handelt sich um die ersten Kristallstrukturbestimmungen an Fluoroniumsalzen. Das H_3F_2^+ -Ion von **1** enthält eine sehr starke Wasserstoffbrücke zwischen den beiden Fluoratomen und hat *trans*-Konformation.

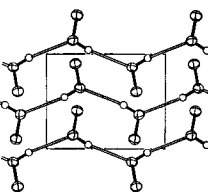


D. Mootz*, K. Bartmann

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

Die Fluoronium-Ionen H_2F^+ und H_3F_2^+ : Charakterisierung durch Kristallstrukturanalyse

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

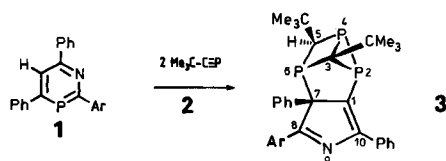


W. Poll, G. Pawelke, D. Mootz*, E. H. Appelman

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

Die Kristallstruktur der unterfluorigen Säure: Kettenbildung durch $\text{O-H}\cdots\text{O}$ -Brücken

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.

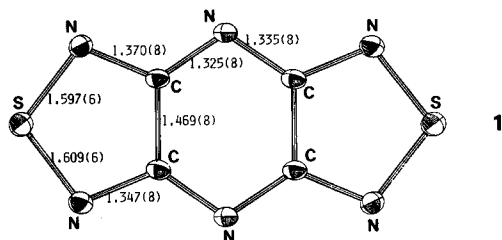


G. Märkl*, S. Dietl, M. L. Ziegler, B. Nuber

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.

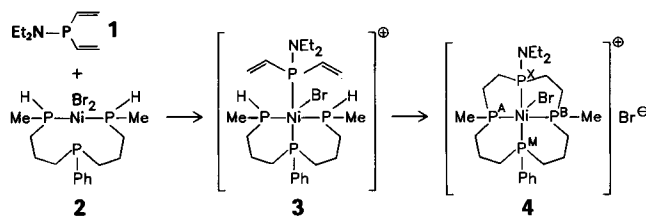


Weil sie als **Löslichkeitsvermittler fungieren!** Cyclodextrine schließen den hydrophoben Teil der Detergensmoleküle in ihren Hohlraum ein und stören so die Bildung von Micellen ebenso wie die von Monoschichten an der Grenzfläche Luft/Wasser. Das erste erhöht die kritische Micellbildungskonzentration, 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.

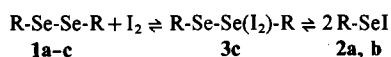
Exotherm sollte die Isomerisierung (**a**) sein, und sie sollte eine Aktivierungsbarriere von 23 kcal mol^{-1} aufweisen. Das sind die Ergebnisse von ab-initio-MP4-Rechnungen, die darüber hinaus für eine einleitende Pyramidalisierung am zentralen O-Atom sprechen, die durch π -Donorsubstituenten wie Fluor 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 erstarrter Selschmelzen.



a, R = 2,4,6-*t*Bu₃C₆H₂; **b**, R = 2,4,6-Me₃C₆H₂; **c**, R = Ph

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 14 π -Elektronen und hoher Elektronenaffinität

W. Saenger*, A. Müller-Fahrnow

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

Cyclodextrine erhöhen die Oberflächenspannung und die kritische Micellbildungskonzentration von Detergenslösungen

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

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

Zur Bildung von Dioxiran aus Carbonyloxid

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

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

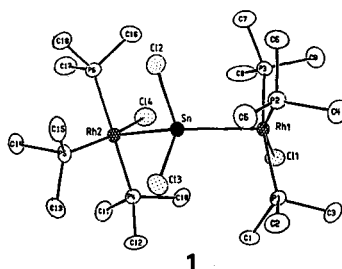
Templatsynthese von makrocyclischen Multiphosphanliganden mit funktionellen Gruppen

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

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

Das Reagens Diphenyldiselan/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.

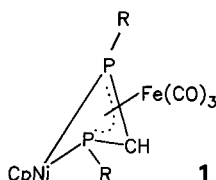


D. M. T. Chan, T. B. Marder*

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^I-Verbindung

Als η^3 -Ligand gegenüber $\text{Fe}(\text{CO})_3$ und als Bis- η^1 -Ligand gegenüber CpNi fungiert das Diphosphaallylssystem 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 ($\text{R} = \text{Tri-}t\text{-} \text{butylphenyl}$).

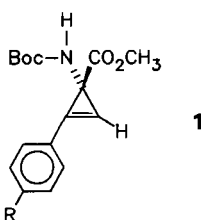


R. Appel*, W. Schuhn, M. Nieger

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

Das erste an zwei Metallzentren koordinierte Diphosphaallylssystem

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 ($\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{Cl}$).

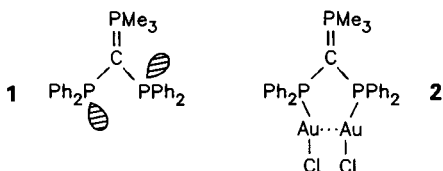


U. Schöllkopf*, B. Hupfeld, S. Küper, E. Ebert*, M. Dyrbusch

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

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

Au-Au-Abstände von nur 3.000 Å im Komplex **2** sind ein überzeugender Beweis für die Existenz attraktiver Wechselwirkungen zwischen Au^I-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.

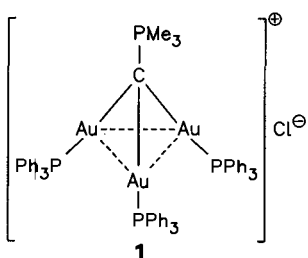


H. Schmidbaur*, W. Graf, G. Müller

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

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

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.

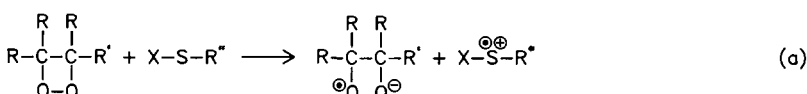


H. Schmidbaur*, F. Scherbaum, B. Huber, G. Müller

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

Polyauriomethan-Verbindungen

Vicinale Dirole und Disulfide sind die Produkte der Titelreaktion, die vermutlich durch eine Eielektronenübertragung gemäß (a) eingeleitet wird ($\text{X} = \text{H}$). Ausgehend vom Radikalionenpaar in (a) lassen sich auch die Sauerstoffübertragung bei der Reaktion von Dioxetanen und Sulfiden ($\text{X} = \text{R}'$) 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.

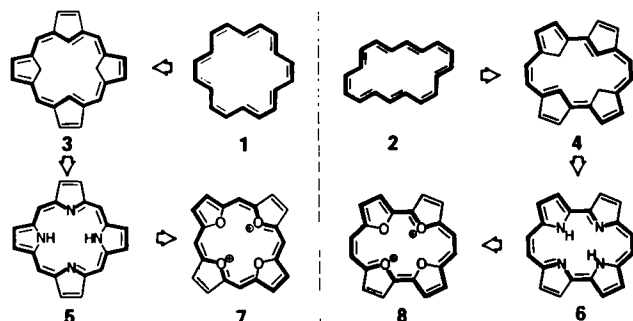


W. Adam*, B. Epe, D. Schiffmann, F. Vargas, D. Wild

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 CH_2 - und $\text{CH}=\text{CH}$ -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 Annulen 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. Schmickler

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 (Tetraoxaquateren): Oxidation zum Tetraoxaporphyrin-Dikation

E. Vogel*, M. Sicken,
P. Röhrig, H. Schmickler,
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,
Al. Weiss, E.-L. Winnacker

Redaktion:

P. Göllitz, 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.

Adressänderungen 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.