

ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

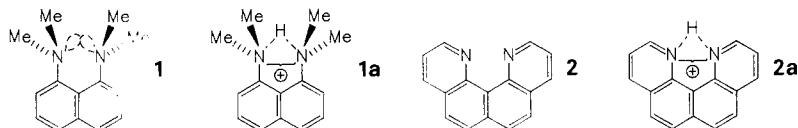
100 (1988) 7

Das Titelbild zeigt die schillernden Farbeffekte, die durch die Streuung von weißem Licht an einprozentigen Tensidlösungen erzielt werden können. Die auftretenden Farben hängen vom Streuwinkel ab. Die ebenfalls zu beobachtenden Interferenzen sind die Folge von geordneten micellaren Strukturen mit einer Ausdehnung, die im Bereich der Wellenlängen von sichtbarem Licht liegt. Ähnliche Effekte beschrieben kürzlich *N. Satoh* und *K. Tsujii* (*J. Phys. Chem.* 91 (1987) 6629). Mehr über die oft verblüffenden Eigenschaften von Tensidlösungen berichten *H. Hoffmann* und *G. Ebert* in einem Aufsatz auf den Seiten 933 ff. – Titelbildgestaltung: Illustration & Design, Mannheim.



Aufsätze

Mit kooperativen räumlichen Wechselwirkungen der eng benachbarten basischen Zentren hängt die völlig unerwartete hohe Basizität von „Protonenschwämmen“ wie **1** und **2** zusammen. Maßgeblich sind einerseits die starke sterische Spannung und die destabilisierende Überlappung der einsamen Elektronenpaare in **1** und **2** und andererseits die starke N···H···N-Wasserstoffbrücke bei der Monoprotonierung zu **1a** bzw. **2a**, die die sterische Spannung vermindert. **1**, der klassische Protonenschwamm, wird außerordentlich langsam protoniert und deprotoniert. **2**, ein neuer Typ ohne jegliche hydrophobe Abschirmung, ist dagegen eine sehr starke und zugleich kinetisch aktive Base.



Jeder Leser chemischer Veröffentlichungen kennt sie, die „Vibrationsellipsoide“ in Strukturzeichnungen, die aus Röntgenstrukturanalysen resultieren. Welche Schlüsse man jedoch aus ihnen ziehen kann – vorausgesetzt, die zugrundeliegenden Parameter werden mit der gebotenen Gewissenhaftigkeit interpretiert –, das ist wohl weniger gut bekannt. In diesem Beitrag wird gezeigt, welche Aussagen über Bewegungen starrer Moleküle, größere interne Bewegungen nicht-starrer Moleküle und etwaige Fehlordnungen in Kristallen auf der Grundlage von Röntgenstrukturanalysen möglich sind.

H. A. Staab*, T. Saupe

Angew. Chem. 100 (1988) 895 ... 909

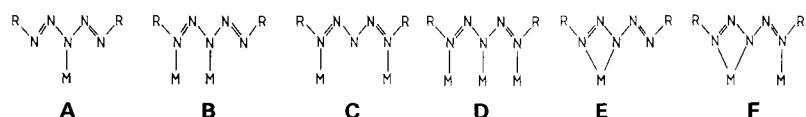
„Protonenschwamm“-Verbindungen und die Geometrie von Wasserstoffbrücken: Aromatische Stickstoffbasen mit ungewöhnlicher Basizität

J. D. Dunitz*, E. F. Maverick*,
K. N. Trueblood*

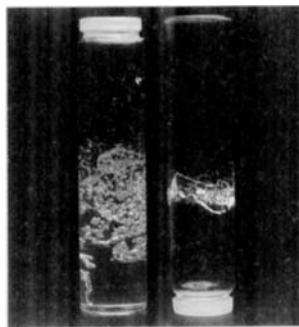
Angew. Chem. 100 (1988) 910 ... 926

Atombewegungen in Molekulkristallen aus Beugungsmessungen

Ein, zwei oder drei der fünf Stickstoffatome des Anions von *p*-Tolyl-N=N-NH-N=N-*p*-Tolyl können an der Komplexierung von Metallkomplexfragmenten beteiligt sein. Bisher wurden die Koordinationsweisen A-F röntgenographisch nachgewiesen. Damit sind jedoch die Möglichkeiten von $\text{Tol}(\text{N}_5)\text{Tol}^\ominus$ sicherlich nicht erschöpft – eine Annahme, die weitere Untersuchungen initiieren sollte.



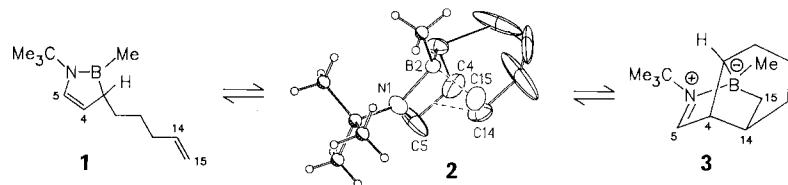
Mit immer neuen Überraschungen warten Tensidlösungen auf. So können Kohlenwasserstoffe wie Pentan „gelieren“, wenn man 0.5–1% einer wäßrigen Tensidlösung zugibt (siehe Photo). Die Struktur eines solchen Gels lässt sich folgendermaßen beschreiben: Polyeder, deren Wände aus Tensidmolekülen bestehen, sind mit dem Kohlenwasserstoff gefüllt, und in den schmalen Zwischenräumen zwischen ihnen befindet sich das Wasser. Auch die anderen in diesem Beitrag beschriebenen Phänomene lassen sich physikalisch und chemisch erklären.



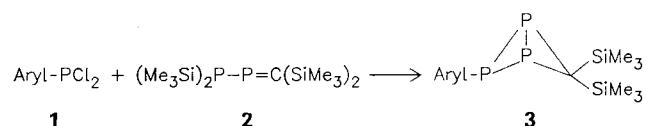
Wege zu vielversprechenden Enzymen, die in der Natur nicht vorkommen, werden durch Manipulationen am aktiven Zentrum eröffnet. So lässt sich das aktive Zentrum natürlicher Proteine außer durch ortsspezifische Mutagenese auch chemisch umwandeln. „Thiolsubtilisin“, chemisch erzeugt, hat sich bereits bei Peptidkupplungen bewährt. Hochreaktive „halbsynthetische Enzyme“ entstehen durch Einbau von Coenzymanaloga in das aktive Zentrum; ein Beispiel ist Flavo-GAPDH, d. h. Glycerinaldehyd-3-phosphat-Dehydrogenase mit kovalent gebundenem 7-Bromacetyl-10-methylisoalloxazin.

Zuschriften

Eine Zwischenstufe und dennoch kristallin isolierbar ist 2, über das die reversible, temperaturabhängige Umlagerung $1 \rightleftharpoons 3$ abläuft. Die für 2 röntgenographisch erhaltenen Schwingungsellipsoide lassen die Bewegungsabläufe der Umlagerung deutlich erkennen.



Kein 1,2,3-Triphosphabutadien, sondern das „Schmetterlingsmolekül“ 3 entsteht bei der Reaktion von 1 und 2. Die Bindung zwischen den Brückenkopf-P-Atomen von 3 ist nur 2.136 Å lang. Vermutlich wird 3 durch intramolekulare [2+2]-Cycloaddition des eigentlich erwarteten Triphosphabutadiens gebildet (Aryl = 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl).



J. Beck*, J. Strähle

Angew. Chem. 100 (1988) 927 ... 932

Das Pentazadienid-Ion als Ligand in Metallkomplexen

H. Hoffmann*, G. Ebert

Angew. Chem. 100 (1988) 933 ... 944

Tenside, Micellen und faszinierende Phänomene

E. T. Kaiser*

Angew. Chem. 100 (1988) 945 ... 955

Katalytische Aktivität von Enzymen mit modifiziertem aktivem Zentrum

G. Schmid*, W. Meyer-Zaika, R. Boese, N. Augart

Angew. Chem. 100 (1988) 956 ... 957

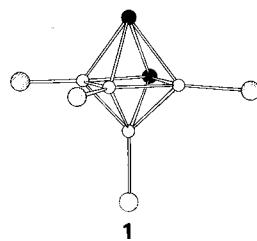
Reversible Knüpfung und Öffnung einer Bor-Kohlenstoff-Bindung

R. Appel*, B. Niemann, M. Nieger

Angew. Chem. 100 (1988) 957 ... 958

Das erste Triphosphabicyclobutan Hinweise auf ein 1,2,3-Triphosphabutadien

Heteroatom-Bor-Cluster mit Phosphor als Heteroelement entstehen bei der Copyrolyse von Halogenboranen und Halogenphosphanen. Aus B_2Cl_4 und PCl_3 erhält man hauptsächlich das Diphosphahexaboran $P_2(BCl)_4$ 1, das in Einklang mit den Wade-Regeln eine *closo*-Verbindung mit Oktaederstruktur ist.

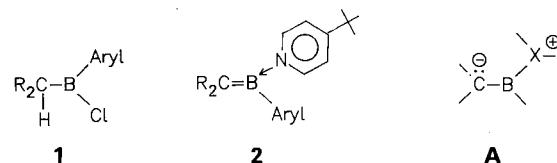


W. Haubold*, W. Keller, G. Sawitzki

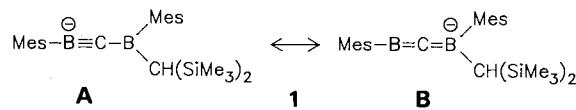
Angew. Chem. 100 (1988) 958...959

Das erste *closo*-Diphosphahexaboran $P_2B_4Cl_4$

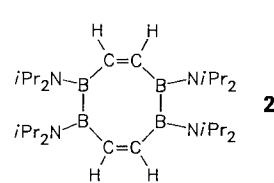
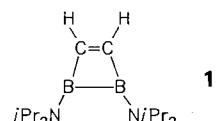
Als **Methylenborane**, deren **Elektronenmangel intermolekular ausgeglichen wird**, lassen sich die intensiv farbigen Pyridinaddukte 2 bezeichnen, die aus den Halogenboranen 1 über die THF-Addukte erhalten wurden. Der Doppelbindungscharakter der C-B-Bindung zeigt sich beispielsweise in den unterschiedlichen chemischen Verschiebungen der beiden Benzoleinheiten des Fluorenylidengerüsts R_2C . Die Verschiebung von C9 spricht allerdings auch für eine große Bedeutung der Grenzstruktur A (Aryl=2,4,6-Triisopropyl-, 2,3,5,6-Tetramethyl-, 2,4,6-Trimethylphenyl).



133.9(6) pm, das ist die Länge der bisher kürzesten B-C-Bindung. Sie wurde in 1 gefunden und belegt die Bedeutung der Grenzstruktur A. Aber auch die Grenzstruktur B ist für die Beschreibung von 1 wichtig, wie aus der Länge der zweiten B-C-Bindung folgt, die deutlich geringer ist als die einer B-C-Einfachbindung. Beide Beobachtungen gemeinsam unterstreichen die elektronische Ähnlichkeit von 1 mit dem Propargyl/Allyl-Kation.



Ein **cyclo-Organoboran** der Summenformel $(CR^1)_4(BR^2)_4$ und nicht ein Carbaboran entsteht aus 1 in Gegenwart von H_2 und Lindlar-Katalysator. Dies ist auf die Verwendung von Diisopropylaminogruppen als Substituenten R^2 zurückzuführen. 2 weist einen nichtplanaren achtgliedrigen Ring und eine kristallographisch bedingte zweizählige Achse auf ($R^1=H$).



R. Hunold, J. Allwohn, G. Baum, W. Massa, A. Berndt*

Angew. Chem. 100 (1988) 961...963

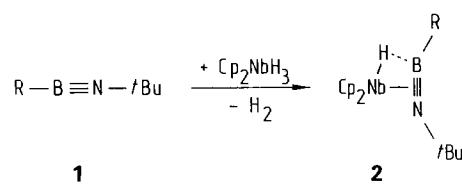
Verbindungen mit partieller Bor-Kohlenstoff-Dreifachbindung

A. Krämer, H. Pritzkow, W. Siebert*

Angew. Chem. 100 (1988) 963...964

Synthese und Struktur eines 1,2,5,6-Tetrahydro-1,2,5,6-tetraborocins

Für die mit Acetylenen isoelektronischen **Iminoborane** konnte erstmals side-on-Bindung an ein Übergangsmetallatom nachgewiesen werden. Mit dem Komplex Cp_2NbH_3 reagieren die Iminoborane 1a, b zu den Addukten 2a, b (a, $R=tBu$, b, $R=Me_3Si(tBu)_2N$).

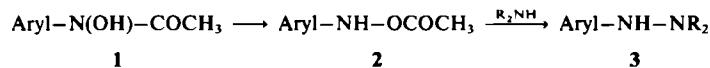


E. Bulak, G. E. Herberich, I. Manners, H. Mayer, P. Paetzold*

Angew. Chem. 100 (1988) 964...965

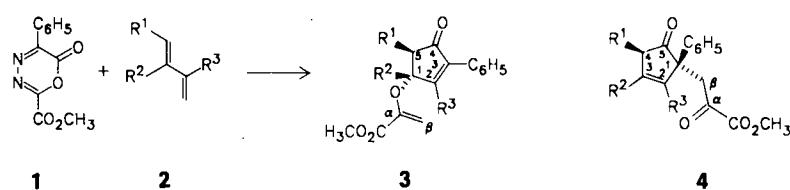
Synthese und Struktur von $[Cp_2NbH(tBuB≡NtBu)]$, einer Verbindung mit side-on koordiniertem Iminoboran

Daß aromatische Amine Aryl-NH₂ krebserzeugend wirken, ist heutzutage (fast) schon der breiten Öffentlichkeit bekannt. *N*-Aryl-*O*-acetylhydroxylamine 2, die dabei als aktive Metaboliten gelten, und andere *O*-Acylhydroxylamine dieses Typs wurden nun durch *O*-Acylierung von Arylhydroxylaminen oder durch Umacylierung aus den Hydroxamsäuren 1 gewonnen. Als elektrophile Aminierungsreagentien setzen sich die Verbindungen 2 in vitro mit Aminen als Nucleophilen zu Hydrazinen 3 um. Analog könnte 2 in vivo mit Bionucleophilen wie DNA reagieren.

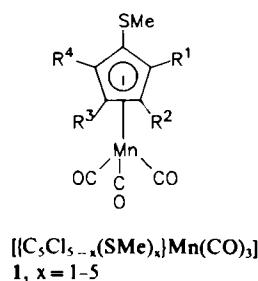


Den Überschüßsauerstoffgehalt bei Hoch-T_c-Supraleitern genau zu bestimmen, ist besonders wichtig. Am Prototyp $YBa_2Cu_3O_{6.5+\delta}$ wurde die Leistungsfähigkeit zweier neuer chemischer Methoden demonstriert, wobei δ direkt ermittelt wird. Während bei der einen Methode die Verschiebung des Fe^{2+}/Fe^{3+} -Konzentrationsverhältnisses bestimmt wird, mißt man bei der anderen den O₂-Druck nach Reaktion der Oxidkeramik mit Wasser.

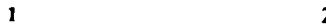
Einen neuen, ungewöhnlichen Weg zu Cyclopentan-Derivaten eröffnet die Titelreaktion (Eintopfverfahren) zu **3** und/oder **4**. Fünfgliedrige Carbocyclen kommen in zahlreichen Naturstoffen vor. Da bisher keine breit anwendbare Synthese bekannt ist, sind neue Methoden besonders willkommen.



Funktionalisierte Cyclopentadienyl-Liganden, z. B. mit ein bis fünf Methylthio- und vier bis null Chlorsubstituenten, sind vielversprechende Spezies. Aus dem Komplex $[(C_5Cl_4Br)Mn(CO)_3]$ ließen sich nun sämtliche Glieder der Reihe 1 synthetisieren, in denen diese Liganden enthalten sind. Mit steigender Anzahl MeS-Gruppen nehmen die Donoreigenschaften des Liganden zu.



Warum sind Bi- und Multimetall-Heterogenkatalysatoren selektiver und stabiler als die Monometall-Analoga? Einen Beitrag zur Beantwortung dieser Frage liefern analytische elektronenmikroskopische Untersuchungen an Katalysatoren, die durch thermische Zersetzung der Cluster 1 und 2 auf SiO₂-Trägern hergestellt wurden. Die Untersuchungen weisen auf die Anwesenheit hochdisperser Bimetallpartikel mit dem gleichen Metallverhältnis wie die Cluster hin. Der Katalysator aus dem Cluster 1 enthält nach der Reaktion Pd-Partikel (100–300 Å), der Katalysator aus 2 sowohl Pd- als auch Fe-Partikel (200–500 Å).



G. Boche*, F. Bosold, S. Schröder

Angew. Chem. 100 (1988) 965...966

N-Aryl-*O*-acylhydroxylamine: Herstellung durch *O*-Acylierung oder *N*→*O*-Umacylierung und Umsetzung mit Aminen; Modellreaktionen für Schlüsselschritte im Zusammenhang mit der Carcinogenität aromatischer Amine

J. Maier*, P. Murugaraj,
C. Lange, A. Rabenau

Angew. Chem. 100 (1988) 967 ... 968

Präzisionsbestimmung des Redoxzustandes oxidischer Hoch- T_c -Supraleiter

J. Hegmann, M. Christl*, K. Peters,
E.-M. Peters, H. G. von Schnerring

Angew. Chem. 100 (1988) 969...970

Die Reaktionskaskade von 6-Oxo-5-phenyl-1,3,4-oxadiazin-2-carbonsäure-methylester und 1,3-Butadienen zu konjugierten und nichtkonjugierten Cyclopentenonen

K. Sünkel*, D. Motz

Angew. Chem. 100 (1988) 970 ... 971

Stufenweise Synthese und Kristallstruktur von Tricarbonyl[pentakis(methylthio)cyclopentadienyl]mangan [[C₅(SMe)₅]Mn(CO)₃]

P. Braunstein*, R. Devenish,
P. Gallezot, B. T. Heaton*,
C. J. Humphreys, J. Kervennal*,
S. Mulvey, M. Ries

Angew. Chem. 100 (1988) 972...973

Fe-Pd-Bimetallpartikel auf SiO_2 -Trägern - Bildung aus Heterometallclustern und katalytische Aktivität

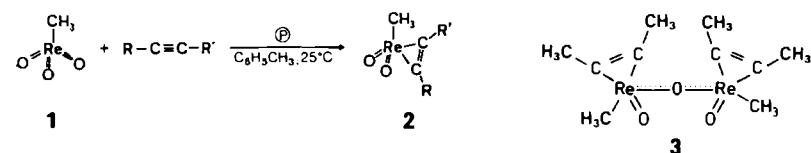
2.218 Å für O···O in Übergangsmetall-Sauerstoff-Polyedern – das ist ein Rekord! Gehalten wird er von Hochdruck-NaNb₃O₈. Ähnlich kurze Kontakte zwischen nicht aneinander gebundenen O-Atomen treten auch in den Strukturen der Hochdruckphasen NbBO₄ (2.222 Å) und NaTa₃O₈ (2.225 Å) auf. NaNb₃O₈ und NaTa₃O₈ kristallisieren in einer neuartigen Tunnelstruktur: Dodekaeder und verzerrte pentagonale Bipyramiden sind so miteinander verknüpft, daß Kanäle entstehen, in denen sich die Na⁺-Ionen befinden.

K.-J. Range*, M. Wildenauer,
A. M. Heyns

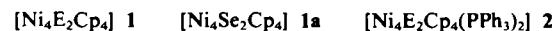
Angew. Chem. 100 (1988) 973...975

Extrem kurze nichtbindende Sauerstoff-Sauerstoff-Abstände: Die Kristallstrukturen von NbBO₄, NaNb₃O₈ und NaTa₃O₈

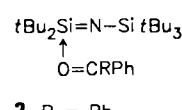
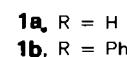
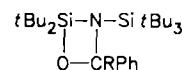
Als ausgezeichnetes Edukt für die Synthese von Rheniumkomplexen mit π-Alkin-Liganden erwies sich Methylrhenium(VII)-oxid 1. Wie unten skizziert, läßt sich die sauerstoffabstrahierende Wirkung von polymergebundenem Triphenylphosphoran (2) zur Gewinnung der neuen Komplexe 2 nutzen. Nach theoretischen Arbeiten war die Existenz solcher Re^V-Verbindungen recht unwahrscheinlich. Reduktion von 2, R = R' = Me, führt zum ersten Re^{IV}-Alkin-Komplex 3.



Ni-Ni-Bindungen in 1 und keine Ni-Ni-Bindungen in 2, dafür sprechen die Röntgenstrukturanalysen von 1a und 2. Die Komplexe 1 und 2 entstehen gemeinsam bei der Reaktion von [NiCp(PPh₃)Cl] mit E(SiMe₃)₂ (a, E = Se; b, E = Te). 2 ist aber auch aus 1 und PPh₃ zugänglich. Bei dieser Umsetzung werden alle Bindungen des quadratischen Ni₄-Clusters von 1 gebrochen, und aus den μ₄-E-Brücken werden μ₃-E-Brücken.



Das metastabile tBu₂Si=N-Si(tBu)₃ reagiert mit Benzaldehyd in Pentan schon bei -125°C zum Oxaazasilacyclobutan 1a; mit Benzophenon entsteht dagegen bei -78°C nur das dunkelrote Addukt 2, das selbst bei Raumtemperatur und darüber nicht zu 1b weiterreagiert. Charakteristisch ist für 2 ein ungewöhnlich großer Si–O- und ein kleiner C–O-Abstand (1.927(2) bzw. 1.254(3) Å), d.h. die Bindung zwischen den Reaktanten ist locker.



D. Fenske*, A. Hollnagel,
K. Merzweiler

Angew. Chem. 100 (1988) 975...978

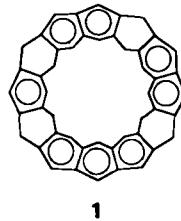
Zur Reaktion von [NiCp(PPh₃)Cl] mit E(SiMe₃)₂; die Strukturen von [Ni₄Se₂Cp₄] und [Ni₄E₂Cp₄(PPh₃)₂] (E = Se, Te)

N. Wiberg*, K. Schurz,
G. Müller*, J. Riede

Angew. Chem. 100 (1988) 979...981

„Wittig-Reaktionen“ ungesättigter Siliciumverbindungen >Si=Y: Isolierung und Struktur möglicher Zwischenprodukte

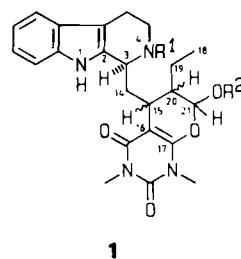
Eine Benzol-, eine Anthracen- und zwei Naphthalin-Einheiten, verbunden über 1,4-Cyclohexadien-Baugruppen, charakterisieren die Struktur des Makropolycyclus 1, der durch sukzessive O₂- und H₂O-Abspaltung aus einem Vorläufer hergestellt werden kann. 1 dürfte den Zugang zu faszinierenden Kohlenwasserstoffen wie [12]Cyclacen und [12]Belten eröffnen.



P. R. Ashton, N. S. Isaacs,
F. H. Kohnke, A. M. Z. Slawin,
C. M. Spencer, J. F. Stoddart*,
D. J. Williams

Angew. Chem. 100 (1988) 981...983

Auf dem Weg zu [12]Collaren



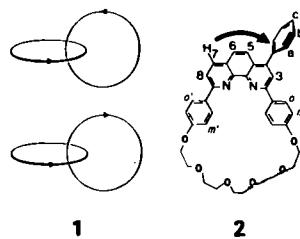
L.-F. Tietze*, J. Bachmann, W. Schulz

Angew. Chem. 100 (1988) 983...985

Synthese von Strictosidin-Analoga durch Hetero-Diels-Alder-Reaktion und deren biomimetische Umsetzung zu Indolalkaloiden

Strictosidin, eine Schlüsselverbindung in der Biosynthese von über tausend Alkaloiden, ist bisher noch nicht totalsynthetisch erhalten worden. Durch Tandem-Knoevenagel/Hetero-Diels-Alder-Reaktion wurden nun die diastereomeren (gut trennbar) Analoga vom Typ 1 hergestellt (R¹ = Benzyloxycarbonyl, R² = Benzyl) und zu Indolalkaloiden umgesetzt.

Zwei Ringe mit Vorzugsrichtung als Kettenglieder, die sich auf zwei Arten vereinigen lassen – das ist das Bauprinzip topologisch chiraler [2]Catenanden **1**. Eine solche Verbindung mit **2** als den beiden Einzelringen konnte jetzt durch Templat-Synthese über den Kupfer(I)-Komplex hergestellt werden. Die Chiralität des Komplexes wird durch das ¹H-NMR-Spektrum in Gegenwart von *Pirkles* Reagens belegt.

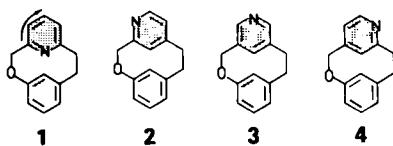


D. K. Mitchell, J.-P. Sauvage*

Angew. Chem. 100 (1988) 985 ... 987

Ein topologisch chiraler [2]Catenand

Wie wird sich der Circulardichroismus ändern, wenn das Stickstoffatom des helicalen Pyridinophans **1** sukzessive andere Positionen im Sechsring einnimmt? Zur Beantwortung dieser Frage wurden die strukturisomeren Pyridinophane **1–4** in einer Zweistufensynthese hergestellt und untersucht. Die so erhaltenen Struktur-Chiroptik-Beziehungen sind eine Herausforderung für theoretisch arbeitende Chemiker.



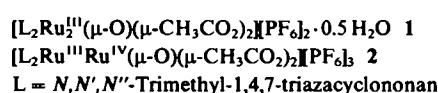
Enantiomerentrennung durch Gaschromatographie in wenigen Minuten und bei Temperaturen zwischen 45 und 130°C ist nun für Verbindungen, die keine H-Brücken bilden können, möglich. An peralkylierten oder partiell alkylierten und acylierten Cyclodextrinen wurden Trennfaktoren zwischen 1.021 und 1.279 erreicht. Die Enantioselektivität der stationären Phase beruht – zumindest teilweise – auf Inclusionseffekten.

K. J. Przybilla, F. Vögtle*,
M. Nieger, S. Franken

Angew. Chem. 100 (1988) 987 ... 989

Einfluß der Chromophororientierung auf den Circulardichroismus isomerer helicaler Moleküle

Trotz Erhöhung der Ru-Ru-Bindungsordnung von 1.0 auf 1.5 wird beim Übergang vom Ru^{II}-Komplex **1** zum Ru^{III}Ru^{IV}-Komplex **2** – es wird ein Elektron aus einem antibindenden Molekülorbital entfernt – eine Verlängerung der Ru-Ru-Bindung um 0.084 Å beobachtet. Der rotviolette, -diamagnetische Zweikernkomplex **1** wird von starken Säuren (2 M HCl) an der μ-Oxo-Brücke protoniert, wobei der entsprechende μ-Hydroxo-Komplex entsteht, in dem die Ru^{III}-Zentren (d⁵, low spin) antiferromagnetisch gekoppelt sind (*J* = -218 cm⁻¹).



W. A. König*, S. Lutz, G. Wenz

Angew. Chem. 100 (1988) 989 ... 990

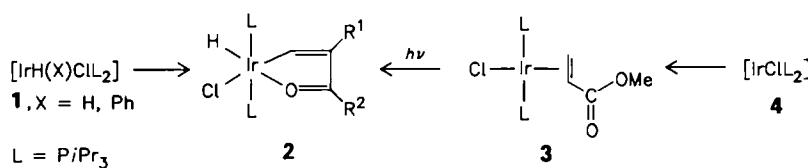
Modifizierte Cyclodextrine – neue, hohenantioselektive Trennphasen für die Gaschromatographie

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

Angew. Chem. 100 (1988) 990 ... 992

μ-Hydroxo- und μ-Oxo-bis(μ-acetato)di-ruthenium-Komplexe mit schwachen intramolekularen Ru · · · Ru-Wechselwirkungen

Der Nachweis eines Olefin-Metall-Komplexes als Primärprodukt der Reaktion eines Olefins mit einem koordinativ ungesättigten Komplexfragment ist ebenso überraschend wie der Befund, daß das Produkt einer C–H-Addition stabiler ist als der entsprechende Olefinkomplex. Ausgehend von den fünf-fach koordinierten Hydrido-iridium(III)-Verbindungen **1** entstehen mit Olefinen des Typs H₂C=CR¹–COR² (R¹ = H, Me; R² = Me, OMe) bei 80°C in praktisch quantitativer Ausbeute die Hydrido(vinyl)-Komplexe **2**. Ein anderer Weg zu **2**, R¹ = H, R² = OMe, geht von **4** aus. Mit Acrylsäuremethylester reagiert **4** bei Raumtemperatur zum quadratisch-planaren Olefin-Komplex **3**, der bei Bestrahlung isomerisiert. Eine Rückreaktion findet weder thermisch noch photochemisch statt.



H. Werner*, T. Dirmberger, M. Schulz

Angew. Chem. 100 (1988) 993 ... 994

Darstellung oktaedrischer Hydrido(vinyl)iridium(III)-Komplexe durch C–H-Addition: Beispiel einer thermodynamisch begünstigten Umwandlung [M(CHR=CHX)] → [M(H)(CR=CHX)]

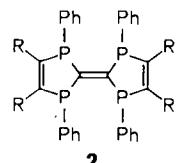
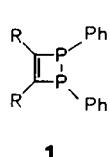
Zukunftsmausik? Daß die Krümmung spezieller Flächen in Molekülen einen Einfluß auf die Eigenschaften der Moleküle hat, ist z. B. von Zeolithen bekannt. Durch eine einheitliche Beschreibung von Proteinen und Enzymen auf einer ähnlichen Basis läßt sich deren Wirkungsweise in Biosystemen erklären. Als Anwendungsmöglichkeit des vorgestellten Konzepts sei das Design antiviraler Wirkstoffe genannt.

Z. Blum*, S. Lidin, S. Andersson

Angew. Chem. 100 (1988) 995 ... 997

Enzyme und Krümmung

Analoga der Tetrathiafulvalene, die als Bestandteile organischer Metalle und Supraleiter interessieren, sind die Titelverbindungen 2, die aus den Dihydrodiphospheten 1 erhalten wurden. Die Röntgenstrukturanalyse des Tetrasulfids von 2, R = Et, ergab planare fünfgliedrige Ringe mit einem Diederwinkel von 4.22° und vollständig lokalisierte CC-Doppelbindungen (R = Me, Et, Ph).



N. Maigrot, L. Ricard,
C. Charrier, F. Mathey*

Angew. Chem. 100 (1988) 997 ... 998

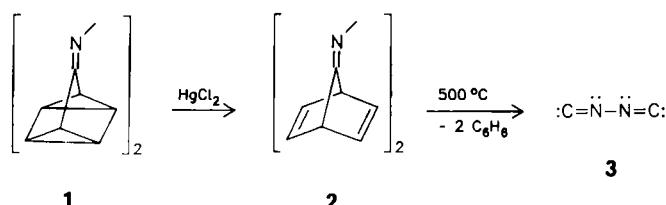
Tetraphosphafulvalene

Diisocyan 3, das instabilste C_2N_2 -Isomer, wurde bei der Blitzvakuumthermolyse von 2 erhalten. CNNC 3 ist laut Berechnungen etwa 65 kcal mol⁻¹ weniger stabil als Dicyan (NCCN) und polymerisiert in Lösung oberhalb $-30^\circ C$. Das Azin 2 wurde aus Quadricyclanonazin 1 in 65% Ausbeute hergestellt. 3 konnte ^{13}C - und ^{14}N -NMR-spektroskopisch sowie massenspektrometrisch identifiziert werden.

T. van der Does, F. Bickelhaupt*

Angew. Chem. 100 (1988) 998 ... 1000

Diisocyan



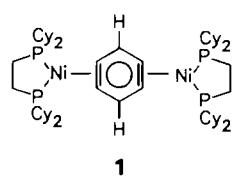
Die Reduktion von koordiniertem N_2 zu Ammoniak bei Atmosphärendruck und Raumtemperatur ist häufig untersucht worden. In allen Fällen verlief die Reduktion stöchiometrisch, erforderte hohe Anteile an Reduktionsmitteln oder mußte elektrochemisch bewerkstelligt werden. Nun wird über die photochemische Reduktion von N_2 zu NH_3 bei 1 atm N_2 und $30^\circ C$ in wässriger Lösung berichtet, und zwar in Gegenwart von Partikeln des Halbleiter-Systems CdS/Pt/RuO₂ (Anregung durch sichtbares Licht) und unter Katalyse durch den anionischen Distickstoff-Ruthenium(II)-Komplex $[Ru(Hedta)N_2]^{\ominus}$ (Hedta = Trianion der Ethylenediamintetraessigsäure).

M. M. Taqui Khan*, R. C. Bhardwaj,
C. Bhardwaj

Angew. Chem. 100 (1988) 1000 ... 1002

Photochemische Reduktion von N_2 zu NH_3 in wässriger Lösung in Gegenwart von CdS/Pt/RuO₂-Partikeln sowie des Anions $[Ru(Hedta)N_2]^{\ominus}$ als Katalysator

Überraschend gut zugänglich ist der goldgelbe Ni_2^0 -Komplex 1 des unsubstituierten 1,2,4,5-Tetrahydrobenzols C_6H_2 . In nur vier Stufen kann 1 aus $[NiCl_2(PPh_3)_2]$ und 1,2-Dichlor-4-fluorbenzol synthetisiert werden. Die C_6H_2 -Einheit ist planar, und im C_6H_2 -Ring sind die Winkel teilweise deformiert (Cy = Cyclohexyl).

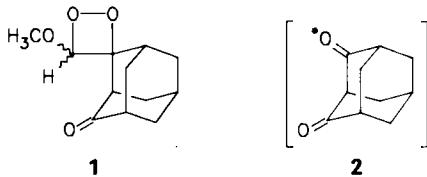


M. A. Bennett*, J. S. Drage,
K. D. Griffiths, N. K. Roberts,
G. B. Robertson,
W. A. Wickramasinghe

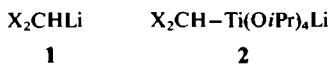
Angew. Chem. 100 (1988) 1002 ... 1004

Stabilisierung von 1,2,4,5-Tetrahydrobenzol durch Komplexierung an zwei Nickel(0)-Zentren

meso-Diketone, in denen nur eine Carbonylgruppe elektronisch angeregt ist, müssten chiral sein. Auf dieser Überlegung basierte der Ansatz zur Synthese des ersten derartigen Moleküls. Aus dem optisch aktiven Dioxetan **1** (*ee* ca. 69%) wurde das angeregte Adamantandion **2** erhalten, dessen optische Aktivität jedoch experimentell nicht nachgewiesen werden konnte, denn die große räumliche Nähe der Carbonylgruppen ermöglicht eine sehr rasche Racemisierung im angeregten Zustand.



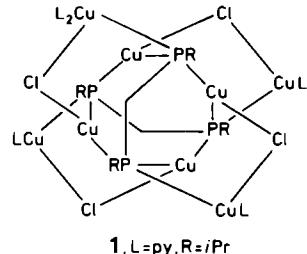
Eine Erhöhung der Zersetzungstemperatur um bis zu 90 K wird für die oft nur bei weniger als -100°C stabilen Köbrich-Reagentien vom Typ 1 (X = Cl, Br, I) erreicht, wenn sie in at-Komplexe wie 2 überführt werden. Die Komplexe 2 zeichnen sich darüber hinaus durch eine beträchtliche Gruppierungsselektivität aus (Aldehyd > Keton, α -Aminoketon > Keton).



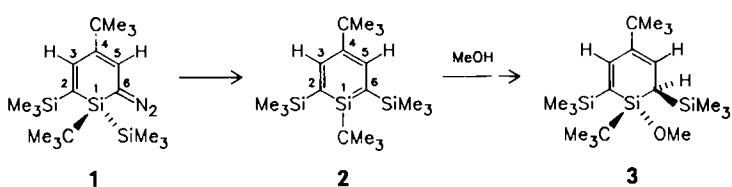
Selektiv blockiert werden Aldehydfunktionen in Gegenwart von Ketofunktionen durch leicht zugängliche Halogen(phosphan)übergangsmetallkomplexe wie **1**. Das Verhältnis der Methylierungsprodukte von Heptanal und 2-Hexanon konnte so von ca. 25:1 auf 1:9 umgekehrt werden. Ursache der Blockierung ist die durch spektroskopische Daten plausibel gemachte Bildung von Komplexen wie **2**.



Ein achtgliedriger Cu_4P_4 -Ring und $\mu_3\text{PRR}'$ -Einheiten mit verzerrt trigonal-bipyramidal koordinierten P-Atomen bestimmen die Struktur des Titelkomplexes 1. Er läßt sich durch Umsetzung des zweizähnigen Silylphosphans $\text{Me}_3\text{Si}(i\text{Pr})\text{PCH}_2\text{P}(i\text{Pr})\text{SiMe}_3$ mit CuCl im Verhältnis 1:4 sowie Pyridin im Überschuß herstellen.



Sperrige Substituenten sorgen nicht immer für eine kinetische Stabilisierung. Anders ist es nicht zu erklären, daß die Titelverbindung **2** nur unterhalb -100°C stabil ist. **2** kann durch photochemische N_2 -Abspaltung aus **1** in einer Trapp-Mischung bei -110°C erzeugt und spektroskopisch charakterisiert werden. Mit Methanol reagiert **2** zum Addukt **3**.



E. W. Meijer*, H. Wynberg
Angew. Chem. 100 (1988) 1004...1005
Chiralität nur im angeregten Zustand

T. Kauffmann*, R. Fobker, M. Wensing
Angew. Chem., 100 (1988) 1005 ... 1006

Höhere Thermostabilität und Selektivität von Köbrich-Reagentien durch Transmetallierung

T. Kauffmann*, T. Abel, M. Schreer
Angew. Chem. 100 (1988) 1006 ... 1008

In-situ-Blockierung einer Aldehydfunktion durch Bildung von (α -Triphenylphosphoniumalkoxy)titan- oder -niobkomplexen

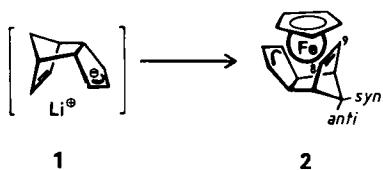
F. Gol, P. C. Knüppel,
O. Stelzer*, W. S. Sheldrick
Angew. Chem. 100 (1988) 1008 ... 1009

[Cu₈(iPrPCH₂PiPr)₂Cl₄(py)₆], ein neuartiger Cu¹-Cluster mit fünf ~~sieben~~ koordiniertem Phosphor in μ₃-PRR'-Brücken (R = iPr, R' = CH₂PiPr)

G. Märkl*, W. Schlosser
Angew. Chem. 100 (1988) 1009 ... 1011

1,4-Di-*tert*-butyl-2,6-bis(trimethylsilyl)-silabenzol, das erste in Lösung bis -100°C stabile Silabenzol

Nicht wie üblich durch Kunstgriffe beschleunigt werden muß die Retro-Diels-Alder-Reaktion bei der Lithium-Verbindung **1** – im Gegenteil! Bei **1** liegt der rare Fall vor, daß es reagiert, bevor es untersucht werden kann. Jetzt gelang es, **1** mit solvatisiertem Eisen(II)-chlorid als Titelverbindung **2** abzufangen. **2** interessiert auch im Hinblick auf eine mögliche Folgechemie: Es erinnert an Ferrocen, hat aber ein stark gestörtes π -System.



J. Blümel, F. H. Köhler*,
G. Müller, D. L. Wilkinson

Angew. Chem. 100 (1988) **1011** ... 1012

Blockieren der Retro-Diels-Alder-Reaktion durch Komplexbildung: η^5 -Cyclopentadienyl(η^5 -dicyclopentadienyl)eisen

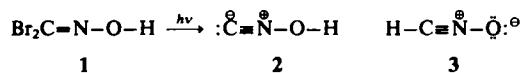
Die voraussetzungsfreie Strukturbestimmung des Pseudooxids **TiNF**, eines hell- bis olivgrünen, luftstabilen und chemisch weitgehend inerten Pulvers, gelang durch Synchrotron-Pulverdiffraktometrie. **TiNF** hat Anatasstruktur und weist, auch nach elektronenmikroskopischen Befunden, keine Überstruktur auf. Synthetisiert wurde **TiNF** durch Ammonolyse von aktiviertem $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ mit einem trockenen, O_2 -freien NH_3 -Strom.

C. Wüstefeld, T. Vogt, U. Löchner,
J. Strähle*, H. Fueß*

Angew. Chem. 100 (1988) **1013**

Synthese von **TiNF** und Strukturbestimmung durch Pulverdiffraktometrie mit Synchrotronstrahlung

Fälschlich ist über viele Jahrzehnte der Knallsäure die Carboxim-Struktur **2** zugeschrieben worden. Heute weiß man, daß die Knallsäure als Formonitridoxid **3** aufzufassen ist. Die Darstellung des wirklichen Carboxims **2** – durch Bestrahlung von Dibromformoxim **1** in einer Ar-Matrix bei 12 K – schließt nun den Kreis. Damit sind alle vier „chemisch vernünftigen“ Isomere mit der Atomkombination C,H,N,O bekannt.



G. Maier*, J. H. Teles,
B. A. Hess, Jr., L. J. Schaad

Angew. Chem. 100 (1988) **1014** ... 1015

Carboxim (Isoknallsäure)

• Korrespondenzautor

Neue Bücher

The Chemistry of the Metal-Carbon Bond.

Vol. 4: The Use of Organometallic Compounds in Organic Synthesis
F. R. Hartley

H. Werner

Angew. Chem. 100 (1988) **1015**

Membranrezeptoren und ihre Effektorsysteme

H. Repke, C. Liebmann

M. Engelhard

Angew. Chem. 100 (1988) **1016**

The Chemistry of Inorganic Homo- and Heterocycles

I. Haiduc, D. B. Sowerby

P. P. Power

Angew. Chem. 100 (1988) **1016**

Two-Dimensional NMR Spectroscopy.

W. R. Croasmun, R. M. K. Carlson

R. Boelens

Angew. Chem. 100 (1988) **1018**