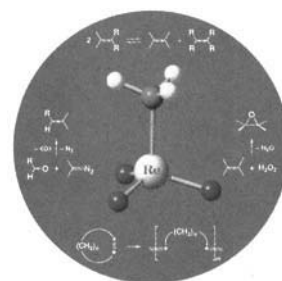


# ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben  
von der Gesellschaft  
Deutscher Chemiker

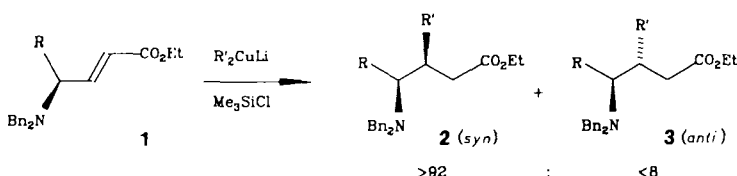
103 (1991) 12

Das Titelbild zeigt im Zentrum ein computererzeugtes (und deshalb „flimmerndes“) Kugel-Stab-Modell von Methyltrioxorhenium (MTO). Dieses leicht herzustellende und bequem zu reinigende Organometalloxid ist weit über seinen Schmelzpunkt hinaus beständig, in organischen Solventien und in Wasser (ohne Zersetzung!) löslich sowie säure- und luftstabil. Zu diesen vorteilhaften Stoffeigenschaften kommen außergewöhnliche Katalysatorqualitäten. MTO auf  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  katalysiert die Olefin-Metathese und die Ringöffnungs-Metathesepolymerisation (Reaktionen im Bild oben bzw. unten), MTO katalysiert aber auch die Epoxidierung von Olefinen mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  (im Bild rechts) und die Synthese von Olefinen aus Aldehyden und Diazoalkanen (im Bild links). Mehr über diesen beeindruckenden Katalysator berichten W. A. Herrmann et al. in drei Zuschriften auf den Seiten 1704 ff.



## Aufsätze

Schier unerschöpflich scheint das Synthesepotential von Aminosäuren. Am Stickstoff unterschiedlich geschützte  $\alpha$ -Aminosäuren lassen sich in die entsprechenden  $\alpha$ -Aminoaldehyde racemisierungsfrei überführen. Wählt man die richtigen Schutzgruppen („Schutzgruppen-Tuning“), z. B. zwei Benzylreste am Stickstoffatom, so sind Grignard-artige Reaktionen, Aldol- und  $\text{Me}_3\text{SiCN}$ -Additionen sowie Hetero-Diels-Alder-Reaktionen erstmals unter hoher Nicht-Chelat-Kontrolle möglich. Durch Wittig-Reaktion können die  $\alpha$ -Aminoaldehyde in elektronenarme  $\gamma$ -Aminoolefine umgewandelt werden, die ihrerseits stereoselektive Cuprat-, Michael- und Cycloadditionen eingehen. Die Umsetzung  $1 \rightarrow 2 + 3$  ist ein Beispiel.

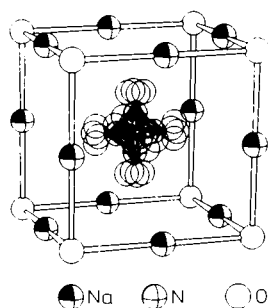


M. T. Reetz\*

Angew. Chem. 103 (1991) 1559...1573

Neue Wege zur Nutzung von Aminosäuren als chirale Bausteine in der organischen Synthese (Neue synthetische Methoden (85))

**Transportphänomene im Festkörper** sind für Grundlagenforschung und Anwendung gleichermaßen von Bedeutung. Besonderes Interesse wird dabei den „schnellen“ Ionenleitern wegen ihres Anwendungspotentials entgegengebracht. Auf der Basis von Ionenkristallen, in denen sich einerseits durch Dotierung hohe Ladungsträgerkonzentrationen – Punktdefekte in der Kationenteilstruktur – einstellen lassen, andererseits die Aktivierungsenergie des Platzwechsels durch translatorisch fixierte, jedoch rotatorisch bewegliche komplexe Anionen erniedrigt ist, wurden Alkalimetall-Ionenleiter mit hohen Leitfähigkeiten synthetisiert. Das Bild rechts zeigt einen Ausschnitt aus der Kristallstruktur der Hochtemperaturform von  $\text{Na}_3\text{NO}_3$  ( $\equiv (\text{NO}_2)\text{ONa}_3$ ).

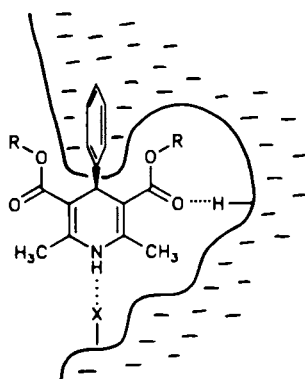


M. Jansen \*

*Angew. Chem.* 103 (1991) **1574**...1586

Volumeneffekt oder Drehtürmechanismus – schnelle Alkalimetall-Ionenleitung in Festkörpern mit rotationsfehlgeordneten komplexen Anionen

**Die Therapie von Herz-Kreislauf-Erkrankungen** ist ohne 1,4-Dihydropyridin-Derivate fast nicht mehr vorstellbar. Diese können als Calcium-Antagonisten oder Calcium-Agonisten wirken, d.h. den  $\text{Ca}^{2+}$ -Einstrom in die Herz- und Gefäßmuskulatur hemmen bzw. steigern, wobei die Wirkungsweise entscheidend von der Konfiguration des Gesamt-moleküls und dem Substitutionsmuster am Pyridinring abhängt. Die Skizze rechts faßt die strukturellen Erfordernisse für eine effiziente Bindung eines typischen Calcium-Antagonisten an den Rezeptor zusammen. Ersetzt man in diesem Fall die linke Esterfunktion durch eine Nitrogruppe, so kehrt sich die pharmakologische Wirkung um.



S. Goldmann \*, J. Stoltefuß

*Angew. Chem.* 103 (1991) **1587**...1605

1,4-Dihydropyridine: Einfluß von Chiralität und Konformation auf die Calcium-antagonistische und -agonistische Wirkung

**Nicht als Rohstoff zur technischen Herstellung von Ammoniak** – wie um die Jahrhundertwende gedacht –, sondern als hochbelastbarer Werkstoff ist Siliciumnitrid heute von Interesse. So wird es im chemischen Apparatebau, in der Verschleiß- und Energietechnik, in der Metallbearbeitung und vor allem als Konstruktionsmaterial im Motoren- und Turbinenbau verwendet. Auf welchen chemischen Reaktionen die  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Herstellung basiert, welche Faktoren die Eigenschaften des Werkstoffs beeinflussen, und der Ablauf des technischen Verfahrens werden in dieser Übersicht vorgestellt.

H. Lange \*, G. Wötting, G. Winter

*Angew. Chem.* 103 (1991) **1606**...1625

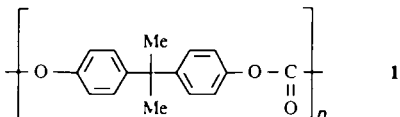
Siliciumnitrid – vom Pulver zum keramischen Werkstoff

**Wie das chemische und physikalische Potential der Polycarbonate** optimal genutzt werden kann, um thermoplastische Hochleistungskunststoffe zu erhalten, schildert diese Übersicht. Die Hauptansatzpunkte sind, ausgehend vom Standardpolycarbonat 1, der Einbau anderer Monomere oder anderer Endgruppen, das Erzeugen von Verzweigungen, die Zugabe von Additiven und die Herstellung von Legierungen mit anderen Thermoplasten.

D. Freitag \*, G. Fengler, L. Morbitzer

*Angew. Chem.* 103 (1991) **1626**...1638

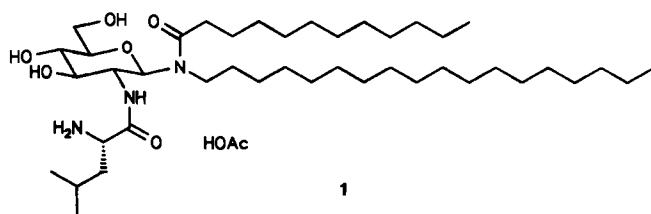
Wege zu neuen aromatischen Polycarbonaten mit besonderen Werkstoffeigenschaften



**For the USA and Canada:** ANGEWANDTE CHEMIE (ISSN 0044-8249) is published monthly by VCH Publishers, Inc., 303 N.W. 12th Avenue, Deerfield Beach FL 33442-1788; 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\$ 535.00/560.00 (air mail) including postage and handling charges. Rate for individuals whose institution already subscribes, who are retired or self-employed consultants: \$ 165.00/190.00 (air mail). – Printed in the Federal Republic of Germany.

**U.S. POSTMASTER:** Send address changes to ANGEWANDTE CHEMIE, c/o VCH Publishers, Inc., 303 N.W. 12th Avenue, Deerfield Beach FL 33442-1788.

**Eine Steigerung der spezifischen Immunantwort** wird durch neuartige Glycolipidanaloga vom Typ des BAY R 1005 1 bewirkt. Diese sind lokal und systemisch gut verträglich; ihr Wirkungsmechanismus, der sich von dem bekannter Adjuvantien unterscheidet, läßt diese Substanzen für Immunisierungen von Patienten mit defekten T-Lymphozytenfunktionen, z.B. AIDS-Patienten, als besonders aussichtsreich erscheinen.

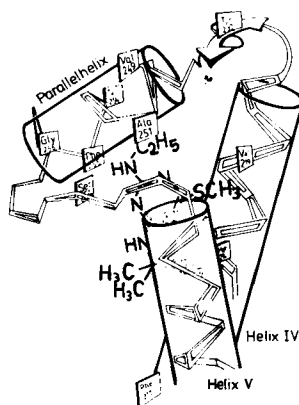


O. Lockhoff\*

*Angew. Chem.* 103 (1991) **1639**... 1649

Glycolipide als Immunmodulatoren – Synthesen und Eigenschaften

**Eine Proteinuntereinheit im Photosystem II**, das D1-Protein, ist der spezifische Angriffsort photosynthesehemmender Herbizide in Pflanzen. Wie genau die Vorstellungen über die Bindungsweise dieser Herbizide mittlerweile sind, ist im Bild rechts am Beispiel von Terbutryn, einem 1,3,5-Triazinderivat gezeigt. Es basiert auf Studien an herbizidtoleranten Mutanten, dem Einsatz von Techniken wie der Photoaffinitätsmarkierung sowie der engen strukturellen Verwandtschaft pflanzlicher und bakterieller Photosysteme. In diesem Fall lassen sich bereits Wechselwirkungen des Inhibitors mit spezifischen Aminosäuren der Bindungstasche diskutieren.



W. Draber, J. F. Kluth, K. Tietjen, A. Trebst\*

*Angew. Chem.* 103 (1991) **1650**... 1663

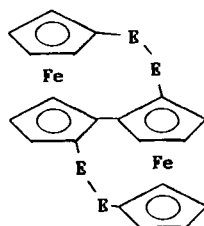
Herbizide in der Photosyntheseforschung

## Highlights

gibt es wieder im Januar – sieben Aufsätze und 39 Zuschriften machen das ganze Dezemberheft zu einem Highlight.

## Zuschriften

**Über eine vierfach lithiierte Zwischenstufe** ließen sich erstmals tetrasubstituierte Derivate von 1,1''-Biferrocen erhalten. Sie reagiert nicht nur beispielsweise mit  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  und  $\text{MeSSMe}$ , sondern auch mit Schwefel und Selen. In den Hauptprodukten dieser Reaktionen, **1**, verklammern die Chalcogenide die beiden Ferroceneinheiten über  $\text{E}_2$ -Brücken.



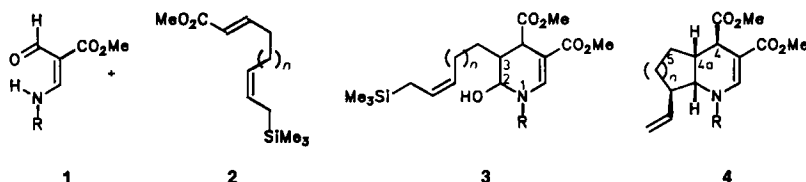
**1**, E = S, Se

M. Herberhold\*, H.-D. Brendel, U. Thewalt

*Angew. Chem.* 103 (1991) **1664**... 1665

Derivate von 1,1''-Biferrocen mit Schwefel- und Selenbrücken

**Nur eines von acht möglichen Diastereomeren** entsteht bei der Umsetzung von Enamincarbaldehyden **1** ( $\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, p\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{CH}_2$ ) mit Alkenen **2** ( $n = 1, 2$ ), die Elektronenacceptor- und Allylsilan-Gruppen enthalten. Eine photochemische Cycloaddition liefert die 2-Hydroxytetrahydropyridine **3**, die nach Zugabe von Säuren zu den Azabicyclen **4** cyclisieren. Hierbei greift in der Iminium-Ion-Zwischenstufe die Allylsilan-Gruppe C2 *anti*-ständig zum C3-gebundenen H-Atom an.

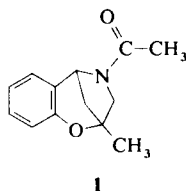


L. F. Tietze\*, J. R. Wünsch

*Angew. Chem.* 103 (1991) **1665**... 1667

Stereoselektiver Aufbau anellierter Piperidine durch photochemische Cycloaddition und Iminium-Ion/Allylsilan-Cyclisierung

**Zwei Rotamere, die im festen Zustand bei Raumtemperatur stabil sind** und getrennt isoliert werden konnten, bildet der Heterocyclus **1**. Durch Variieren der Kristallisationsmethode konnten zwei Modifikationen erhalten werden, die sich in der Stellung der Carbonylgruppe am Stickstoffatom unterscheiden: Entweder zeigt die CO-Gruppe zum Benzolring (Bild rechts) oder sie weist davon weg.

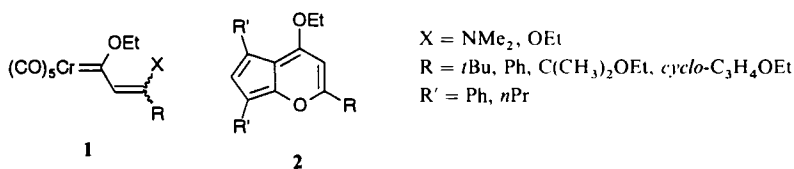


H.-J. Kabbe\*, H. Heitzer, L. Born

*Angew. Chem.* 103 (1991) **1667**... 1669

4-Acyl-2,3,4,5-tetrahydro-2-methyl-2,5-methanobenz-1,4-oxazepine, Derivate eines neuen Heterocyclus

**Produkte mit stark eingeschränktem Substitutionsmuster**, vielstufige Synthesen und niedrige Ausbeuten, das sind die Nachteile der bisher bekannten Synthesen für Pseudoazulene. Hier wird dagegen ein einfacher Zugang über die leicht erhältlichen Vinylcarbenchrom-Komplexe **1** beschrieben, die in guten Ausbeuten die Cyclopenta[b]pyrane **2** liefern, wenn in  $\beta$ -Position eine quartäre Gruppe gebunden ist. Die Röntgenstrukturanalyse zeigte, daß die beiden Ringe des Heterobicyclus **2** nur um  $3.7^\circ$  von der Planarität abweichen.

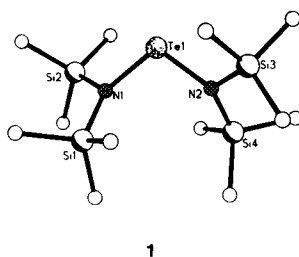


F. Stein, M. Duetsch, R. Lackmann, M. Noltemeyer, A. de Meijere\*

*Angew. Chem.* 103 (1991) **1669**... 1671

Zweifache Insertion von Alkinen in Chrom-Kohlenstoff-Bindungen  $\beta$ -donor-substituierter Vinylcarbenchrom-Komplexe – ein einfacher Zugang zu Cyclopenta[b]pyranen

**Monomeres Vorliegen im  $\text{AsF}_6$ -Salz** ergab die Tieftemperaturröntgenstrukturanalyse für das erste  $\text{Te}^{\text{III}}$ -Radikalkation **1**.  $\text{1-AsF}_6$  wurde überraschend bei der Umsetzung von  $\text{Te}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$  mit  $\text{AgAsF}_6$  in Form schwarzer Kristalle erhalten. Deren blaue, metastabile Lösungen in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{CHCl}_3$  zeigen nur einen einzigen breiten ESR-Peak, der darauf hinweist, daß sich das einzelne Elektron in einem p-Orbital am Telluratome befindet.

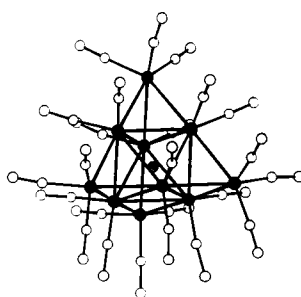


M. Björgvinsson, T. Heinze, H. W. Roesky\*, F. Pauer, D. Stalke, G. M. Sheldrick\*

*Angew. Chem.* 103 (1991) **1671**... 1672

Synthese und Struktur des ersten Tellur(III)-Radikalkations

**Ein vierfach überdachtes oktaedrisches Metallgerüst**, das bisher nur von Carbido- und Hydrido-Clustern bekannt war, bildet das Monoanion  $[\text{Ru}_{10}\text{N}(\text{CO})_{24}]^-$  (Bild rechts). Dieser Cluster ist auf mehreren Wegen herzustellen; er entsteht sauber und ohne nicht abtrennbare Verunreinigungen bei der Umsetzung des oktaedrischen Clusters  $[\text{Ru}_6\text{N}(\text{CO})_{16}]^-$  mit  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ . ● = Ru; ○ = N; ○ = C, O.

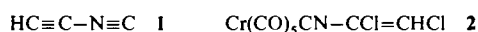


P. J. Bailey, G. C. Conole, B. F. G. Johnson, J. Lewis\*, M. McPartlin\*, A. Moule, D. A. Wilkinson

*Angew. Chem.* 103 (1991) **1672**... 1674

Synthese des ersten Nitridodecametall-Clusters; Kristallstrukturanalyse und  $^{14}\text{N}$ -NMR-Untersuchungen von  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}][\text{Ru}_{10}\text{N}(\text{CO})_{24}]$

**Unerwartet stabil ist Ethynylisocyanid **1****, die Stammverbindung der bislang unbekannten Alkynylisocyanide. Es ist bei  $-196^\circ\text{C}$  mehrere Wochen und bei Raumtemperatur in der Gasphase einige Tage haltbar. Erhalten wurde **1** isomerenrein durch Blitz-Vakuumpyrolyse des Chromkomplexes **2**. Die in dieser Arbeit beschriebenen Mikrowellendaten von **1** haben inzwischen bereits seine radioastronomische Identifizierung als Teil eines weiteren interstellaren, stickstoffhaltigen Isomerenpaares (mit  $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CN}$ ) aus ungeladenen Molekülen mit gefüllten Elektronenschalen ermöglicht.

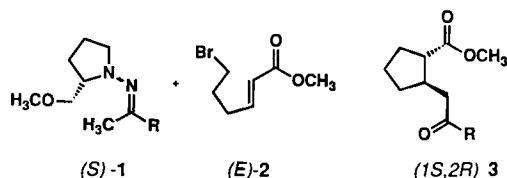


M. Krüger, H. Dreizler\*, D. Preugschat, D. Lentz\*

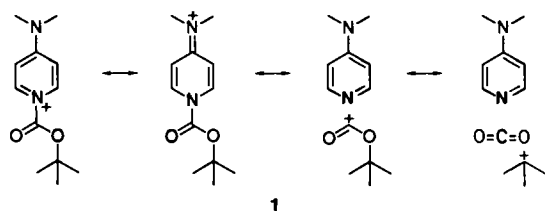
*Angew. Chem.* 103 (1991) **1674**... 1676

Synthese und Struktur von Ethynylisocyanid

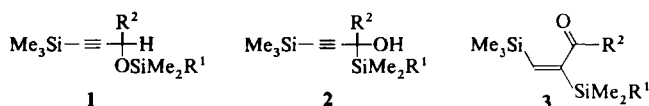
Mit Diastereomeren- und Enantiomerenüberschüssen größer 95% können die Cyclopentancarbonsäureester **3** durch asymmetrische MIRC(Michael Initiated Ring Closure)-Reaktionen der Hydrazone **1** mit dem ungesättigten, bromierten Ester **2** hergestellt werden. Die *de*- und *ee*-Werte wurden gaschromatographisch sowie durch NMR-Experimente ermittelt. R = Me, *n*Bu, *i*Bu, Ph, *p*-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.



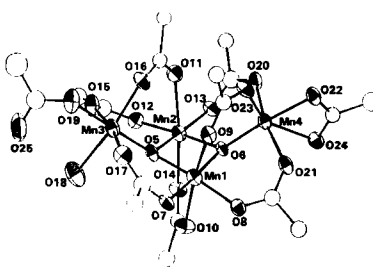
Durch Konjugation im  $\pi$ - und im  $\sigma$ -System wird die positive Ladung im *N*-tert-Butyloxycarbonyl-4-dimethylaminopyridinium-Ion **1** stabilisiert. Dies folgt aus den röntgenographisch bestimmten Abständen und Winkeln im Salz **1**·BF<sub>4</sub>. Die Strukturmerkmale sind auch in Einklang damit, daß **1** leicht Boc überträgt und daß Boc in CO<sub>2</sub> und Isobuten zerfallen kann.



Eine Reaktionssequenz aus einer Silyl-Wittig-Umlagerung und einer weiteren 1,2-Silylwanderung liefert die  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Ketone oder Aldehyde **3** aus den Alkinylen **1**. Als Zwischenprodukte entstehen die  $\beta$ -Alkinole **2**, die trotz der vielen funktionellen Gruppen bei 0 °C lagerfähig sind. **2** und **3** sind nützliche Synthesebausteine (R<sup>1</sup> = Me, *t*Bu, CMe<sub>2</sub>*i*Pr; R<sup>2</sup> = H, Me).



Für Modellsysteme für das Photosynthesezentrum der Wasseroxidation (WOC) bedeutet die Herstellung des Titelkomplexes (Bild rechts) einen großen Fortschritt, da bisher keine Modellverbindung ein gebundenes H<sub>2</sub>O-Molekül enthält. Die Wasserstoffbrückenbindung des Aqualiganden (O 18) zu einer Carboxylatgruppe könnte auf die Art der Substratbindung im WOC sowie auf die Aktivierung zur Deprotonierung bei der H<sub>2</sub>O-Oxidation hinweisen.



D. Enders\*, H. J. Scherer, G. Raabe

*Angew. Chem.* 103 (1991) 1676... 1678

Diastereo- und enantioselektive, durch Michael-Additionen initiierte Cyclisierungen zu *trans*-substituierten Cyclopentancarbonsäureestern

C. Lohse, S. Hollenstein, T. Laube\*

*Angew. Chem.* 103 (1991) 1678... 1679

Kristallstrukturanalyse eines fragmentierbaren *N*-Acylpyridinium-Ions

B. Mergardt, K. Weber, G. Adiwidjaja, E. Schaumann\*

*Angew. Chem.* 103 (1991) 1679... 1680

Tandem-Silylwanderungen zu  $\alpha,\beta$ -bissilylierten Enalen und Enonen

S. Wang, J. C. Huffman, K. Folting, W. E. Streib, E. B. Lobkovsky, G. Christou\*

*Angew. Chem.* 103 (1991) 1681... 1683

(NBu<sub>4</sub>)[Mn<sub>4</sub>O<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)(O<sub>2</sub>CPh)<sub>9</sub>], ein Butterfly-Komplex mit H<sub>2</sub>O als Ligand und sein Einsatz bei der Herstellung von acht- und elfkernigen Metallkomplexen

Nicht das Elektronendonozentrum selbst, sondern vermutlich das in einer Zwischenstufe, z.B. **1**, daran gebundene Metallatom verursacht den Nachbargruppeneffekt, der dazu führt, daß  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Donorsubstituenten (OH, OMe, NC) wie in **2** die alkylierende Substitution an Vinylbromiden mit Alkylübergangsmetall-Reagentien wie Me<sub>4</sub>MnLi<sub>2</sub> stark beschleunigen. Auch die stärkere Beschleunigung durch  $\alpha$ -Substituenten ( $n = 0$ ) ist mit Zwischenstufen wie **1** in Einklang, da sich Fünfringe bekanntlich leichter bilden als Sechsringe. [M] = Fe-, Mn-Komplexfragmente.

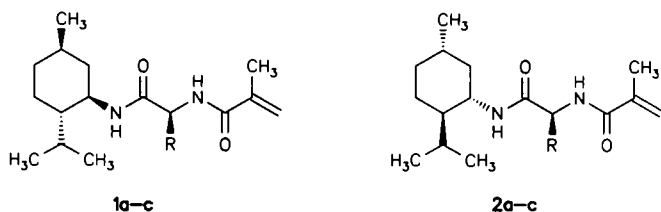


T. Kauffmann\*, D. Stach

*Angew. Chem.* 103 (1991) 1683... 1685

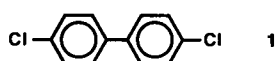
Über den reaktionsbeschleunigenden Nachbargruppeneffekt bei der Umsetzung von Vinylbromiden mit Alkylübergangsmetall-Reagentien

Die diastereomeren Polyamide **1** und **2** liefern stationäre Phasen für Enantiomerentrennungen mit sehr hoher Enantioselektivität. Diese Methacryloylamine sind auch im kg-Maßstab in guten Ausbeuten erhältlich und lassen sich sowohl auf stationäre Phasen aufpolymerisieren als auch mit einem Vernetzer zu Perlpolymerisaten für präparative Trennungen umsetzen.

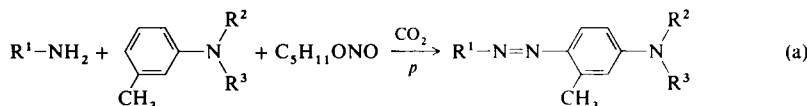


a, R = CH<sub>3</sub>; b, R = CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; c, R = (S)-CH(CH<sub>3</sub>)C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

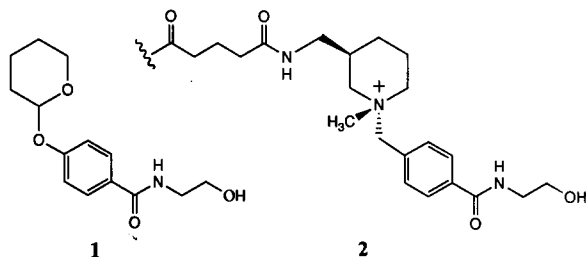
Ein industriell attraktiver Zugang zu 4,4'-Dichlorbiphenyl **1** ist die Chlorierung von Biphenyl mit Cl<sub>2</sub> in Gegenwart metallausgetauschter L-Zeolithe. Die höchste Selektivität (96.7%) wurde in Dichlormethan bei 40 °C mit Li-Zeolith L und einem 10proz. Überschuß an Cl<sub>2</sub> erzielt. **1** ist ein interessantes Vorprodukt für Hochleistungspolymere, das möglichst ohne andere polychlorierte Biphenyle erhalten werden sollte.



Einen großen ökologischen Vorteil hat die Synthese von Azofarbstoffen gemäß Gleichung (a). Die salpetrige Säure wird hier aus ihren Salzen oder Estern mit CO<sub>2</sub> unter Druck freigesetzt. Dies vermindert die Menge der als Nebenprodukte anfallenden Salze erheblich. In dieser einstufigen Reaktion können auch heterocyclische Amine erfolgreich diazotiert und mit tertiären aromatischen Aminen quantitativ gekuppelt werden (z.B. R<sup>1</sup> = 3,4-Diazapyrrol-2-yl, R<sup>2</sup> = Ethyl, R<sup>3</sup> = Benzyl).



Auf dem Weg zu glycosidisch aktiven Abzymen ist man mit der Generierung von katalytischen Antikörpern, die die Hydrolyse des Acetals **1** beschleunigen, einen guten Schritt vorangekommen. Die Antikörper (=Abzyme) wurden durch Immunisierung mit dem Piperidinium-Hapten **2** erhalten. Entscheidend für die katalytische Aktivität dieses neuen Abzyms scheint zu sein, daß die Abgangsgruppe von **1** in der Antikörperbindungstasche in eine axiale Stellung gezwungen wird.



Bereits bei 50 °C katalytisch wirksam ist auf Kieselgel aufgebracht Zirkoniumhydrid [( $\geq$ SiO)<sub>3</sub>ZrH] bei der Hydrogenolyse von Neopentan, Isobutan und Propan, wobei selektiv Methan sowie Isobutan, Propan bzw. Ethan entstehen. Diese Reaktion, die auf die hohe Elektrophilie des 8-Elektronen-d<sup>0</sup>-Komplexes zurückgeführt werden kann, unterbleibt bei nicht immobilisierten, diskreten Zirkoniumhydriden. Darüber hinaus unterdrückt die Fixierung am Träger auch eine bimolekulare Desaktivierung.

D. Arlt, B. Bömer, R. Grosser, W. Lange \*

Angew. Chem. 103 (1991) **1685**... 1687

Neue chirale stationäre Polyamid-Phasen für die chromatographische Enantiomerentrennung

A. Botta \*, H.-J. Buysch, L. Puppe

Angew. Chem. 103 (1991) **1687**... 1689

Selektive *para*-Chlorierung von Biphenyl in L-Zeolithen

R. Raue \*, A. Brack, K. H. Lange

Angew. Chem. 103 (1991) **1689**... 1690

Salzfreie Synthese von Azo- und Hydrazonfarbstoffen unter CO<sub>2</sub>-Druck

J.-L. Reymond, K. D. Janda \*, R. A. Lerner \*

Angew. Chem. 103 (1991) **1690**... 1692

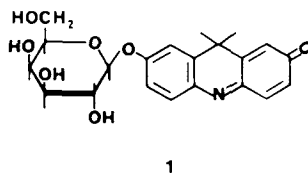
Antikörper-katalysierte Hydrolyse glycosidischer Bindungen

C. Lecuyer, F. Quignard, A. Choplin, D. Olivier, J.-M. Basset \*

Angew. Chem. 103 (1991) **1692**... 1694

Metallorganische Chemie an Oxidoberflächen: Selektive, katalytische Tieftemperatur-Hydrogenolyse von Alkanen durch ein sehr elektrophiles Zirkoniumhydrid auf Kieselgel

Eine Farbverschiebung um 196 nm (438 → 634 nm) zeigt die Titelverbindung **1** bei Hydrolyse bei pH = 8. Die Totalsynthese, die kinetischen Parameter und die Anwendung von **1** bei Enzym-Immunoassays werden beschrieben.

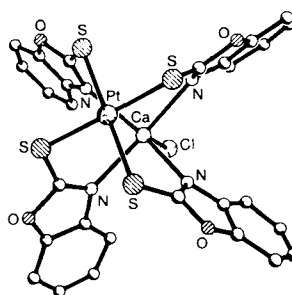


P. F. Corey\*, R. W. Trimmer,  
W. G. Biddlecom

*Angew. Chem.* 103 (1991) **1694**... 1696

Ein neues chromogenes β-Galactosidase-Substrat: 7-β-D-Galactopyranosyloxy-9,9-dimethyl-9H-acridin-2-on

Aus einem Ca<sub>2</sub>-Komplekxation und einem Ca-Pt-Komplexanion (siehe Bild rechts) besteht das Salz **1**, das bei der Reaktion von [(Ox)<sub>2</sub>Ca(HMPA)<sub>2</sub>] mit PtCl<sub>2</sub> in siedendem Toluol gebildet wird. Das Ca-Pt-Komplexanion ist als Modellverbindung für heteronucleare Katalysatoren und für Addukte von Pt<sup>2+</sup> mit DNA-Basen von Interesse.



M. G. Davidson, P. R. Raithby,  
R. Snaith, D. Stalke, D. S. Wright\*

*Angew. Chem.* 103 (1991) **1696**... 1697

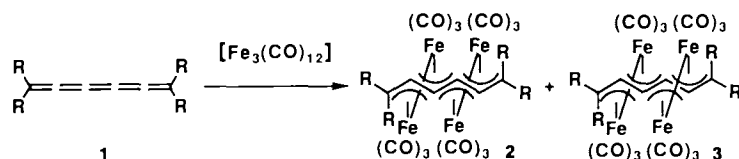
Die Reaktion von PtCl<sub>2</sub> mit einem N,S,O-koodinierten Calciumkomplex: Synthese und Struktur eines Ca-Pt-Komplexanions

HMPA = Hexamethylphosphorsäuretriämid

OxH =  $\text{O}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4\text{NHC}=\text{S}$

$[(\text{HMPA})_2\text{Ca}(\mu_2\text{-Cl})_2\text{Ca}(\text{HMPA})_2][\text{Pt}(\text{Ox})_2\text{CaCl}]$  **1**

Vier Fe(CO)<sub>3</sub>-Gruppen an eine C<sub>6</sub>-Kette π-allylartig koordiniert, so lassen sich die Komplexe **2** und **3** beschreiben, die bei der Umsetzung von Hexapentaen **1** (R = H) und 2,7-Dimethylocta-2,3,4,5,6-pentaen **1** (R = CH<sub>3</sub>) mit dem Komplex [Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>] in geringer Ausbeute entstehen. Strukturbestimmungen und die theoretische Analyse der Bindungsverhältnisse ergaben übereinstimmende Ergebnisse, z. B. daß die zentrale C-C-Bindung durch die Koordination am stärksten geschwächt (und gedehnt) wird.

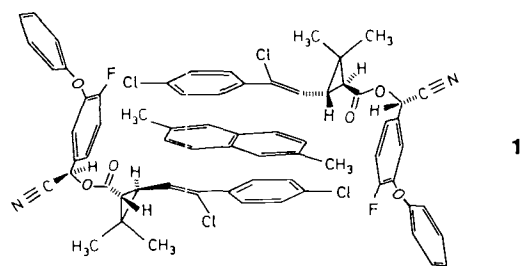


M. Iyoda\*, Y. Kuwatani, M. Oda,  
K. Tatsumi, A. Nakamura

*Angew. Chem.* 103 (1991) **1697**... 1699

Neuartige vierkernige Hexapentaen-Eisenkomplexe: Erste Beispiele von Poly-π-allylkomplexen

Das insektizid und akarizid unwirksame Flumethrin-Diastereomer läßt sich aus dem technischen Isomerengemisch durch die Bildung von Einschlußverbindungen vom Typ **1** abtrennen, wodurch der Anteil an wirksamem Diastereomer größer und somit die Aufwandmenge an Insektizid kleiner wird.

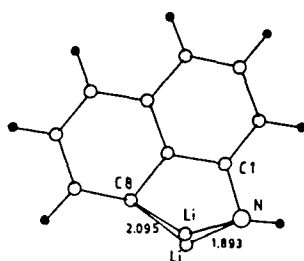


L. Born, R. Fuchs\*

*Angew. Chem.* 103 (1991) **1699**... 1701

Diastereomerentrennung durch Bildung von Einschlußverbindungen: 2,6-Dimethylnaphthalin-Komplexe von Flumethrin

Am stabilsten ist nach ab-initio-Rechnungen das rechts abgebildete Isomer von dilithiiertem α-Naphthylamin, bei dem C8 und N deprotoniert sind und die beiden Li-Atome eine Brückenposition zwischen diesen Atomen einnehmen. Die Umsetzung von α-Naphthylamin mit nBuLi bei -40 °C in Diethylether ergibt den Titelkomplex, dessen Struktur durch einen zentralen N<sub>10</sub>Li<sub>14</sub>-Cluster gekennzeichnet ist, der durch zwei rhombische Dodecaeder mit einer gemeinsamen Fläche gebildet wird. Erstaunlicherweise ist die Verbindung in Lösung und im Festkörper paramagnetisch.



D. R. Armstrong, D. Barr, W. Clegg,  
S. R. Drake, R. J. Singer, R. Snaith\*,  
D. Stalke, D. S. Wright

*Angew. Chem.* 103 (1991) **1702**... 1704

Dilithiierung eines primären Amins: Synthese und Struktur von [(α-Naphthyl-NLi<sub>2</sub>)<sub>10</sub>(Et<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]·Et<sub>2</sub>O, einem paramagnetischen N<sub>10</sub>Li<sub>20</sub>-Aggregat

**Ohne Zusatz von Kokatalysatoren** katalysiert Methyltrioxorhenium (MTO) die Metathese funktionalisierter Olefine, wenn es auf sauren Trägermaterialien eingesetzt wird. Typisch ist das System MTO/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ , das unter anderem die Metathese von Allylhalogeniden, Allylsilanen, ungesättigten Carbonsäureestern und Nitrilen bewerkstelligt. Als *Homogenkatalysator* ist MTO in der Kombination MTO/ $\text{R}_n\text{AlCl}_{3-n}$  in Ringöffnungspolymerisationen aktiv ( $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5; n = 1, 2$ ).

W. A. Herrmann\*, W. Wagner,  
U. N. Flessner, U. Volkhardt, H. Komber  
*Angew. Chem.* 103 (1991) **1704**...1706

Methyltrioxorhenium als Katalysator für die Olefin-Metathese

**Ausgeprägte Lewis-Acidität ist die Erklärung für die außergewöhnliche Aktivität** der Titelverbindung in der katalytischen Olefin-Epoxidierung mit Wasserstoffperoxid. Das System MTO/ $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2$  epoxidiert selektiv und effizient Olefine unter sehr schonenden Bedingungen ( $-30$  bis  $+60^\circ\text{C}$ , in der Regel Raumtemperatur). 0.1 bis 1 Mol-% MTO sind im allgemeinen zur Erreichung hoher Umsätze ausreichend. Durch Variation der Alkylgruppe sowie durch die Zugabe von Kokatalysatoren (z. B. Aminen) sollten sich Aktivität und Stereoselektivität beeinflussen lassen.

W. A. Herrmann\*, R. W. Fischer,  
D. W. Marz

*Angew. Chem.* 103 (1991) **1706**...1709

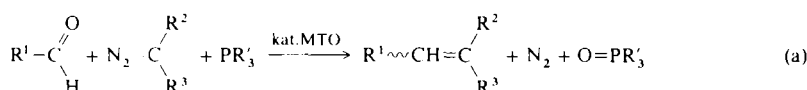
Methyltrioxorhenium als Katalysator für die Olefin-Oxidation

**Aus Aldehyden oder cyclischen Ketonen, Diazoalkanen und tertiären Phosphanen** lassen sich nach Gleichung (a) MTO-katalysiert Olefine synthetisieren. Insbesondere Diazoacetate und -malonate ( $\text{R}^2, \text{R}^3 = \text{H}, \text{CO}_2\text{Et}$  bzw.  $2 \times \text{CO}_2\text{Me}$ ) lassen sich so mit aliphatischen und aromatischen Aldehyden ( $\text{R}^1 = i\text{Pr}, \text{trans-PhCH=CH}, \text{Ph}, 4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$  etc.) zu Olefinen umsetzen. Leicht zugängliche Startverbindungen, einfache Durchführbarkeit, milde Reaktionsbedingungen und gute Ausbeuten charakterisieren die neue Synthesemethode ( $\text{R}' = \text{Ph}, 3\text{-C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}, n\text{Bu}$ ).

W. A. Herrmann\*, M. Wang

*Angew. Chem.* 103 (1991) **1709**...1711

Methyltrioxorhenium als Katalysator einer neuen Aldehyd-Olefinierung

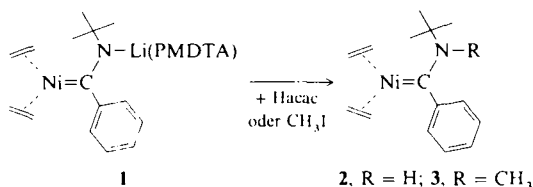


**Ein Tetracarbenickel(0)-Komplex konnte noch nicht synthetisiert werden**, doch ergaben Studien zu diesem Thema andere interessante Resultate. So entstehen die 16e-Nickel(0)-Carbenkomplexe **2** und **3** bei der Protonierung bzw. Methylierung des aus Tris(ethen)nickel(0) und dem Additionsprodukt von Phenyllithium an *tert*-Butylisocyanid gewonnenen Komplexes **1** (PMDTA = Penta-methyldiethylentriamin).

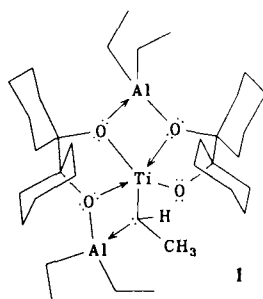
B. Gabor, C. Krüger, B. Marczinke,  
R. Mynott, G. Wilke\*

*Angew. Chem.* 103 (1991) **1711**...1713

Nickel(0)-Carbenkomplexe



**Der erste sich nicht von Titanocen ableitende Titan-Carbenkomplex **1**** bildet sich bei der Umsetzung eines Titan(IV)-diolats mit  $\text{AlEt}_3$ . Die Struktur dieses Heterobimetall-Carbenkomplexes erinnert stark an die der Tebbe-Reagentien. 3,3-Dimethylcyclopropen reagiert mit **1** unter Ringöffnung und liefert einen analogen Carbenkomplex.



C. Krüger, R. Mynott, C. Siedenbiedel,  
L. Stehling †, G. Wilke\*

*Angew. Chem.* 103 (1991) **1714**...1715

Tetraalkoxytitan-Carbenkomplexe mit zweifacher intramolekularer  $\text{Et}_2\text{Al}$ -Verbrückung

**Den inneren Aufbau von Kern-Schale-Latices zu analysieren**, ohne diese vorbe-handeln zu müssen, ermöglicht die Röntgenkleinwinkelstreuung in Kombination mit der Ultrazentrifugenanalyse. Letztere wird dabei zur Bestimmung der Teilchengrößenverteilung herangezogen. Für größere Streuwinkel ( $q > 0.1 \text{ nm}^{-1}$ ) erhält man eine quantitative Übereinstimmung von gemessenen und berechneten Streuintensitäten; die Abweichungen im Bereich kleinster  $q$ -Werte sind auf interpartikuläre Interferenzen zurückzuführen und geben Aufschluß über die Wechselwirkung der Teilchen.

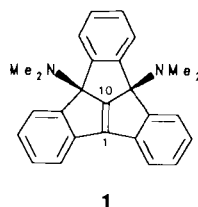
R. Grunder, Y. S. Kim, M. Ballauff\*,  
D. Kranz, H.-G. Müller

*Angew. Chem.* 103 (1991) **1715**...1717

Röntgenkleinwinkelanalyse von polymeren Latices mit Kern-Schale-Morphologie



**Schlüsselzwischenverbindungen** für die Synthese brückenkopfsubstituierter Tribenzotriquinacene ist das pyramidalisierte Olefin **1**, das bis zu vierfach substituierte Tribenzotriquinacene ebenso zugänglich machte wie das unsubstituierte Cyclopropatribenzotriquinacene.

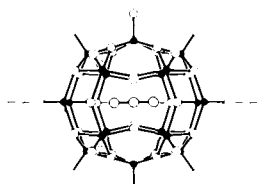


A. Schuster, D. Kuck \*

*Angew. Chem.* 103 (1991) **1717**... 1720

Drei- und vierfach brückenkopfsubstituierte Tribenzotriquinacene

**Anionen als Gäste in Anionen** bestimmen als Template die Form molekularer Hohlräume (Clusterschalen), die durch verschiedene Verknüpfungen einer tetragonal-pyramidalen  $\text{OVO}_4$ -Basiseinheit entstehen. Im Falle der Cluster-Anionen  $[\text{HV}_{22}\text{O}_{54}(\text{ClO}_4)]^{6-}$  und  $[\text{H}_2\text{V}_{18}\text{O}_{44}(\text{N}_3)]^{5-}$  (Strukturbild rechts) z.B. erfolgt der Aufbau der Clusterschalen entsprechend einer „molekularen“ Erkennung der  $(\text{O}-\text{O})_2$ - bzw.  $\text{N}(\text{N})\text{N}$ -Einheiten.

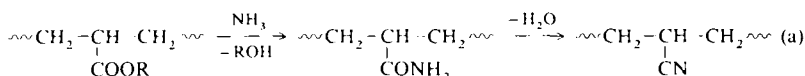


A. Müller\*, E. Krickemeyer, M. Penk, R. Rohlfing, A. Armatage, H. Bögge

*Angew. Chem.* 103 (1991) **1720**... 1722

Templatgesteuerte Bildung von Clusterschalen oder eine Art molekulare Erkennung: Synthese von  $[\text{HV}_{22}\text{O}_{54}(\text{ClO}_4)]^{6-}$  und  $[\text{H}_2\text{V}_{18}\text{O}_{44}(\text{N}_3)]^{5-}$

**Polymere, die aus reinen C–C-Hauptketten und Nitrilsubstituenten bestehen**, versprechen, leistungsfähige Elastomere zu sein. Dieser Polymertyp konnte nun auf zwei Wegen hergestellt werden: einerseits durch direkte Excimerlaser-induzierte radikalische Copolymerisation von Ethen und Acrylnitril, andererseits durch polymeranaloge Umsetzung eines Ethen/Acrylat-Copolymers in verdichtetem fluiden Ammoniak [Gl.(a)].

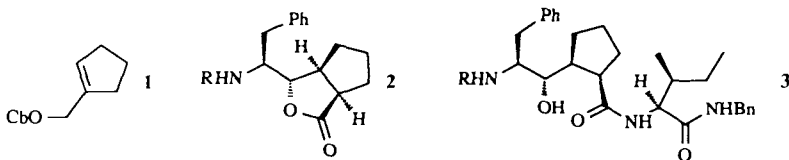


H. Brackemann, M. Buback\*, F. Rindfleisch, S. Rohde

*Angew. Chem.* 103 (1991) **1722**... 1725

Neue Wege zur Synthese Nitrilgruppen enthaltender Polymere

**Potentielle Proteaseinhibitoren entstehen stereoselektiv** am Ende einer Reaktionssequenz, die mit der Umsetzung *N*-geschützter  $\alpha$ -Aminoaldehyde mit dem Homoenolat-Reagens **1** beginnt. Die dabei gebildeten Lactone **2** lassen sich durch eine neue Variante der Weinreb-Methode, bei der Dialkylaluminiumamide als ringöffnende Reagentien eingesetzt werden, mit  $\alpha$ -Aminosäureamiden kuppeln. So entstehen vier Diastereomere der Verbindungen **3**, die zur  $\psi$ -Phe-[CHOHCH]Pro-Gruppe gehören.  $\text{R} = \text{CF}_3\text{CO}$ ,  $\text{Cb} = \text{C}(\text{C}=\text{O})\text{NiPr}_2$ ,  $\text{Bn} = \text{PhCH}_2$ .

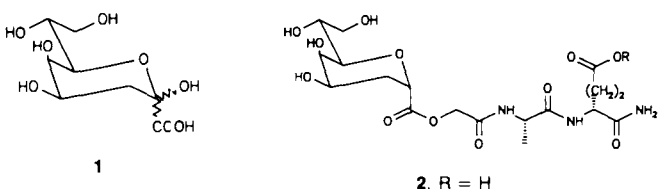


R. Hanco\*, K. Rabe, R. Dally, D. Hoppe\*

*Angew. Chem.* 103 (1991) **1725**... 1727

Stereoselektive Synthese von cyclischen Hydroxyalkyl-Dipeptidisoestern über metallierte *N,N*-Dialkylcarbamidsäure-2-alkenylester

**Ein Inhibitor der bakteriellen Lipopolysaccharid-Biosynthese** ist die Titelverbindung 2-Desoxy- $\beta$ -KDO **1**, die allerdings die Bakterienmembran nicht durchdringen kann. Die Verknüpfung der Carboxyfunktion mit peptidischen Carriern führt zu Konjugaten (Prodrugs) wie **2**, deren in-vivo-Stabilität durch Modifizierung der potentiellen Spaltstellen moduliert werden kann.

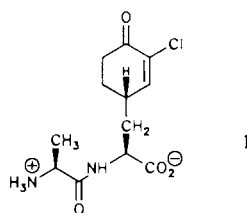


H.-G. Lerchen\*, H.-P. Kroll

*Angew. Chem.* 103 (1991) **1728**... 1729

Synthese von Zellwandpeptidkonjugaten der 2,3-Didesoxy- $\beta$ -D-manno-2-octulosonsäure

**Mit der Bislactimether-Methode und durch Deprotonierung mit einer chiralen Base** gelang der enantio- und diastereoselektive Aufbau der ungewöhnlichen C-terminalen Aminosäure des Dipeptids Chlorotetain **1**, eines Naturstoffes aus *Bacillus subtilis*. Chlorotetain **1** ist, entgegen der Literaturangabe, im Cyclohexenylrest der Seitenkette (*S*)-konfiguriert.

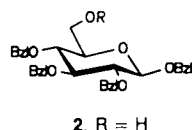
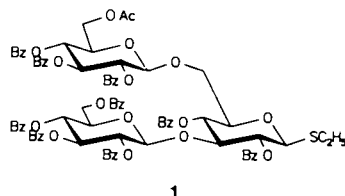


H. Wild\*, L. Born

*Angew. Chem.* 103 (1991) **1729**... 1731

Enantio- und diastereoselektive Totalsynthese des antimykotisch wirkenden Naturstoffes Chlorotetain: Revision der relativen Konfiguration

**Geringe Stufenzahl und sehr gute Ausbeuten** zeichnen die Blocksynthese eines Heptasaccharids aus, das die kleinste stark elicitoraktive Einheit im Wirt-Parasit-System Sojabohne/*Phytophthora megasperma* ist, die an einen Rezeptor bindet. Zentrale Zwischenstufen der Blocksynthese sind der Thiotrisacchariddonor **1** und der Glycosylacceptor **2** (Ac = CH<sub>3</sub>CO, Bz = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO, Bzl = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>).

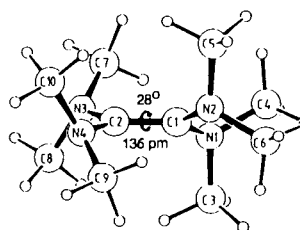
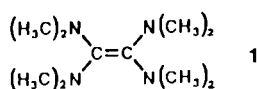


J. P. Lorentzen\*, B. Helpap, O. Lockhoff

*Angew. Chem.* 103 (1991) **1731**... 1732

Synthese eines elicitoraktiven Heptaglacansaccharides zur Untersuchung pflanzlicher Abwehrmechanismen

**Ein ungewöhnliches und chirales Molekülgerüst** charakterisiert die bei 273 K erstarrende, luftempfindliche Titelverbindung **1** im Festkörper. Die Molekülhälften beiderseits der auf 138 pm gestreckten C=C-Achse sind um 28° gegeneinander verdreht (Bild rechts). Auch in der Gasphase weist **1** eine durch sterische Überfüllung bedingte ungewöhnliche Molekülstruktur auf, in der die vier Stickstoff-Elektronenpaare der erheblich eingeebneten Dimethylaminosubstituenten mit Torsionswinkeln  $\omega(\text{CC-NC}_2)$  von 55° aus den optimalen  $\pi$ -Wechselwirkungspositionen ausgelenkt sind.

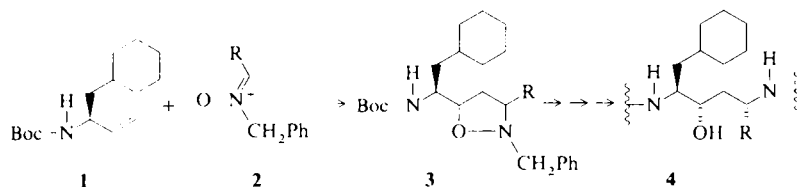


H. Bock\*, H. Borrmann, Z. Havlas, H. Oberhammer\*, K. Ruppert, A. Simon\*

*Angew. Chem.* 103 (1991) **1733**... 1735

Tetrakis(dimethylamino)ethen: Ein extrem elektronenreiches Molekül mit ungewöhnlicher Struktur sowohl im Festkörper als auch in der Gasphase

**Substituierte Allylamine wie 1 reagieren mit Nitronen wie 2** unter 1,3-Dipolarer Cycloaddition zu diastereomeren Isoxazolidinen wie **3**, die chromatographisch getrennt werden können. Hydrogenolytische Öffnung der Isoxazolidine ergibt 1,3-Aminoalkohole, die – in die Angiotensinogen-Sequenz eingebaut – zu Renin-Inhibitoren vom Typ **4** führen.

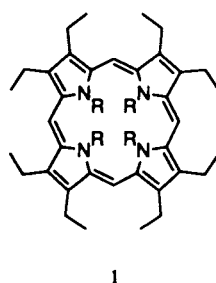


G. Benz\*, R. Henning, J.-P. Stasch

*Angew. Chem.* 103 (1991) **1735**... 1737

1,3-Dipolare Cycloaddition als Schlüsselreaktion für die Synthese potenter Renin-Inhibitoren

**Die bereits von Woodward bei der Chlorophyll-Synthese diskutierten Isophlorine** sind als janusköpfige Moleküle – einerseits Porphyrine (*N,N'*-Dihydroporphyrine), andererseits echte Annulene (der Hückel-Regel nicht entsprechende [20]Annulene) – strukturellchemisch von besonderem Reiz. Während NH-unsubstituierte Isophlorine nach wie vor der Entdeckung oder Synthese harren, konnte das *N,N',N'',N'''*-Tetramethyloctaethylisophlorin **1**, R = CH<sub>3</sub>, jetzt durch Zweielektronen-Reduktion des Franckschen *N,N',N'',N'''*-Tetramethyloctaethylporphyrin-Dikations gewonnen werden.

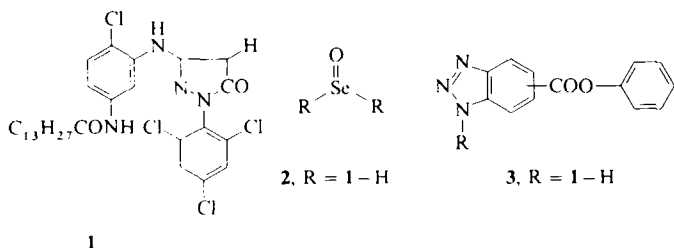


M. Pohl, H. Schmickler, J. Lex, E. Vogel\*

*Angew. Chem.* 103 (1991) **1737**... 1741

Isophlorine: Moleküle am Schnittpunkt von Porphyrin- und Annulen-Chemie

**Durch Einführung der Selen(IV)-Gruppe** in die Kupplungsstelle von Anilinopyrazolonen und Naphtholen, z.B. mit SeO<sub>2</sub>, gelingt erstmals die direkte Umwandlung der entsprechenden Vieräquivalentkuppler in Zweiäquivalentkuppler mit einer Triazolfluchtgruppe. So kann **1** mit SeO<sub>2</sub> zu **2** umgesetzt werden, das mit einem Benzotriazol unter Selenabspaltung zu **3** reagiert.



P. Bergthaller\*

Angew. Chem. 103 (1991) **1742**...1743

Ein neuer Zugang zu Zweiäquivalentkupplern für die Farbphotographie

\* Korrespondenzautor

Autorenregister und Konkordanz A-423

Neue Geräte und Chemikalien A-424

Bezugsquellen A-437

Englische Fassungen aller Aufsätze und Zuschriften dieses Heftes erscheinen in der Dezember-Ausgabe der *Angewandten Chemie International Edition in English*. Entsprechende Seitenzahlen können einer Konkordanz im Januar-Heft der *Angewandten Chemie* entnommen werden

### Endlich einheitliche Zitierweise bei sieben VCH-Chemiezeitschriften!

Dem von vielen Autoren seit langem geäußerten Wunsch nach einer einheitlichen Zitierweise bei VCH-Chemiezeitschriften wird endlich entsprochen. Ab 1992 drucken die folgenden sieben Zeitschriften die Literaturzitate im selben Format: *Advanced Materials* • *Angewandte Chemie* • *Angewandte Chemie International Edition in English* • *Chemie in unserer Zeit* • *Chemische Berichte* • *Liebigs Annalen der Chemie* • *Nachrichten aus Chemie, Technik und Laboratorium*. Die Formatumstellung erfolgt in enger Anlehnung an das weit verbreitete System der American Chemical Society, berücksichtigt aber die insbesondere in Europa übliche Abfolge von Vor- und Nachnamen. Damit entfällt das für Autoren (und Redakteure) lästige Umformatieren der Literaturzitate, wenn ein Beitrag von einer Zeitschrift an eine andere im Haus verwiesen wird. Darüber hinaus erleichtert das neue System das schnellere Erkennen des Alters eines zitierten Zeitschriftenbeitrags durch Angabe der Jahreszahl halbfett direkt hinter dem Zeitschriftentitel. Die folgenden Beispiele illustrieren das neue System (einfach Unterstrichenes wird kursiv, doppelt Unterstrichenes halbfett gedruckt):

1. Zeitschriften [Abkürzungen nach Chemical Abstracts Service Source Index (CASSI)]
  - a) mit Bandzählung  
S. L. Bartley, K. R. Dunbar, *Angew. Chem.* 1991, 103, 447–450; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1991, 30, 448–450.
  - b) ohne Bandzählung  
K. Mori, H. Takikawa, *Liebigs Ann. Chem.* 1991, 497–500.
2. Bücher
  - a) ohne Herausgeber  
R. Schoenfeld, *The Chemist's English*, 2. Aufl., VCH, Weinheim, 1986, S. 111.
  - b) mit Herausgeber  
A. A. Antony in *The ACS Style Guide* (Hrsg.: J. S. Dodd), American Chemical Society, Washington, DC, USA, 1986, Kap. 6.
3. Serienwerke  
„Autoren“, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* 4th Ed. 1952 –, Band „X“, S. „Y“.  
„Autoren“, *Ullmanns Encykl. Tech. Chem.* 4. Aufl. 1972–1984, Band „X“, S. „Y“.

Autoren werden gebeten, Ihre Manuskripte ab sofort entsprechend zu gestalten.