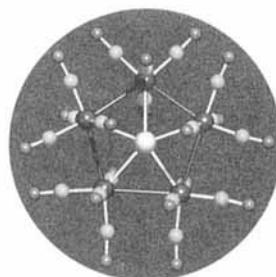


# ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben  
von der Gesellschaft  
Deutscher Chemiker

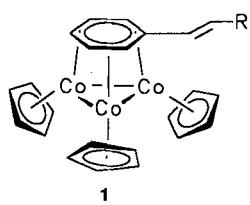
104 (1992) 3

Das Titelbild zeigt die ästhetisch reizvolle Struktur des hochsymmetrischen Dianions  $[(\mu_5\text{-In})\{\text{Mn}(\text{CO})_4\}_5]^{2-}$ . Fünf Manganatome (rot) bilden einen Fünfring, der in einer flachen Briefumschlag-Konformation vorliegt. Jedes Manganatom ist annähernd oktaedrisch von zwei axialen und zwei äquatorialen Carboonylgruppen (C-Atome grün, O-Atome blau) sowie zwei benachbarten Manganatomen umgeben. In der Mitte dieses *cyclo-[Mn<sub>5</sub>(CO)<sub>20</sub>]-*, „Liganden“ befindet sich – wie eine Spinne im Netz – ein In-Atom, das mit jedem Mn-Atom bindende Wechselwirkungen eingeht. Diese pentagonal-planare Koordination ist normalerweise energetisch erheblich ungünstiger als die trigonal-bipyramidal oder die quadratisch-pyramidal und wurde bisher auch nur beobachtet, wenn sie im Sinne einer virtuellen pseudo-pentagonal-bipyramidalen Struktur gedeutet werden kann. Mehr über diese ungewöhnliche Koordinationsverbindung berichten M. Schollenberger, B. Nuber und M. L. Ziegler † auf S. 329 ff. Nicht minder aufsehenerregend ist die Struktur von  $[\text{Ni}(\text{P}(\text{iBu})_3)_6]$ , das ein hexagonal-planar koordiniertes Ni-Atom enthält und über das R. Ahlrichs, D. Fenske, H. Oesen und U. Schneider auf S. 312 ff. berichten.



## Aufsätze

Mehrkernkomplexe mit Arenbrücken sind keine Exoten mehr! Benzol und seine Derivate erweisen sich im Gegenteil als äußerst flexible Liganden, die sich verschiedensten Metallkomplexfragmenten gut anzupassen vermögen. Nirgendwo sonst findet man auf so viele Arten verzerrte und verbogene Benzolringe. Aren-Metall-Mehrkernkomplexe sind auch als Modellverbindungen von beträchtlichem Interesse: Die Kenntnis von Moleküstruktur und Ligandendynamik der Dreikernkomplexe **1** beispielsweise trägt wesentlich zum Verständnis der Bindung von Arenen an Metallcluster und an Metallooberflächen bei.

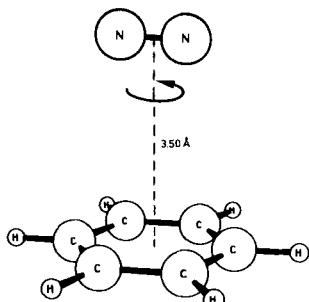


H. Wadebold \*

Angew. Chem. 1992, 104, 253...268

Benzol und seine Derivate als Brückengruppen in Übergangsmetallkomplexen

**Neue Methoden in der Laserspektroskopie** ermöglichen die Beobachtung spektraler Feinstrukturen auch an größeren Molekülen und supramolekularen Systemen. So gelang z.B. eine Auflösung der Bandenstruktur des Benzolspektrums in die vielen individuellen Rotationslinien. Die Analyse des Spektrums ergab, daß neben der anharmonischen Kopplung auch die Schwingungs-Rotations-Wechselwirkung (Coriolis-Kopplung) eine wichtige Rolle bei der Schwingungsumverteilung spielt. Auch für den Benzol-N<sub>2</sub>-van-der-Waals-Komplex – ein wichtiger Prototyp supramolekularer Systeme – konnte die genaue Struktur (rechts im Bild) ermittelt werden.

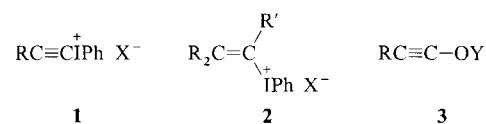


H. J. Neusser\*, E. W. Schlag

Angew. Chem. 1992, 104, 269...280

Hochauflösungsspektroskopie unter der Dopplerbreite

**Obwohl man organische Iod(III)-Verbindungen schon über hundert Jahre kennt** und Alkine und Alkene ebenfalls altbekannt sind, waren Verbindungen vom Typ **1** und **2** bis vor wenigen Jahren unbekannt. Vor allem die Alkinyliodoniumsalze **1** haben sich inzwischen als wertvolle Reagenzien erwiesen, da sie leicht in nucleophilen Substitutionen reagieren. So machten sie beispielsweise die bis dahin unzugänglichen Alkinylester **3**, Y = SO<sub>2</sub>Ar, COR', PO(OR')<sub>2</sub>, synthetisierbar.



P. J. Stang\*

Angew. Chem. 1992, 104, 281...292

Alkinyl- und Alkenyl(phenyl)iodoniumverbindungen [Neue synthetische Methoden (86)]

## Highlights

**Fast schon eine chemische Glaubensfrage:** Gibt es Bindungslängenisomerie oder gibt es sie nicht? Aufmerksam wurde man auf dieses Schein(?)phänomen erstmals im Jahre 1971 durch Ergebnisse von Röntgenstrukturanalysen an oktaedrischen Molybdän-Oxokomplexen, die sich bei *gleicher* Anordnung der Liganden *nur* in der Länge der Mo-O-Bindung unterschieden, und zwar signifikant. Auch die theoretische Deutung dieses und weiterer Beispiele für Bindungslängenisomerie blieb nicht aus – womit einer endgültigen Etablierung dieses Begriffs eigentlich nichts mehr im Wege stand, wenn nicht neuere experimentelle Studien bewiesen hätten, daß die unterschiedlichen Bindungslängen letztlich ein Artefakt sind, hervorgerufen durch Verunreinigungen im Kristall. Mit der Synthese und strukturellen Charakterisierung jeweils zweier Formen von [Nb(E)Cl<sub>3</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (E = O,S) durch Gibson, McPartlin et al. (Angew. Chem. 1991, 103, 1021) scheint die Frage jedoch wieder offen.

J. M. Mayer\*

Angew. Chem. 1992, 104, 293...295

Bindungslängenisomere: Fakt oder Artefakt?

**Die große Zahl funktioneller Gruppen und stereogener Zentren** war wohl der Hauptgrund dafür, daß Zucker und Zuckerderivate bisher nur wenig als Hilfsverbindungen bei asymmetrischen Synthesen eingesetzt wurden – zu Unrecht, wie neuere Publikationen über hoch enantioselektive Alkylierungen, Aldoladditionen, Aminosäuresynthesen, Cyclopropanierungen und Diels-Alder-Reaktionen, allesamt mit Zuckerauxiliaren durchgeführt, zeigen. Darüber hinaus sind diese Verbindungen in der Regel einfach zugänglich und preiswert, und damit für einen noch wesentlich breiteren Einsatz in der asymmetrischen Synthese prädestiniert.

H.-U. Reißig\*

Angew. Chem. 1992, 104, 295...297

Zucker als chirale Auxiliare für die Synthese enantiomerenreiner Verbindungen

**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\$ 555.00/581.00 (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.

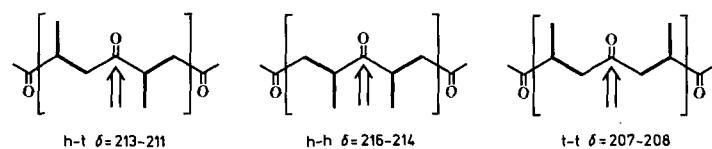
**Quantenchemische Aussagen über Molekülstabilitäten** als Anreiz zur Synthese bis dahin unbekannter Verbindungen erfordern in jedem Fall, daß die rechnerisch bestimmte Struktur nach allen Regeln der Kunst als Minimumsstruktur identifiziert wurde. Daß darüber hinaus die Kinetik nicht vernachlässigt werden darf, zeigt die hier diskutierte Arbeit von Pople et al. Eine Minimumsstruktur hat nur dann Aussicht auf experimentelle Realisierung, wenn die das Energieminimum umgebenden Aktivierungsbarrieren eine bestimmte Mindesthöhe haben. Daher sollten Strukturen nicht nur energetisch, sondern auch unter diesem Gesichtspunkt klassifiziert werden.

**Natürlich nicht in chemischer Umgebung** – so lautet die Antwort auf die Titelfrage. Allerdings wurden 1991 zwei Reagentien beschrieben, die fast nackte Fluorid-Ionen verfügbar machen: K. O. Christe et al. synthetisierten erstmals reines  $\text{Me}_4\text{N}^+\text{F}^-$ , mit dem komplexe Fluoroanionen mit hohen Koordinationszahlen, z.B.  $[\text{XeF}_5]^-$  und  $[\text{IF}_8]^-$ , hergestellt wurden, und R. Schwesinger et al. gelang die Darstellung von wasserfreiem  $[(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}=\text{N}=\text{P}(\text{NMe}_2)_3]^+\text{F}^-$ , das einen extrem großen Kation-Anion-Abstand aufweist und besonders als Reagens in der organischen Synthese Verwendung finden dürfte.

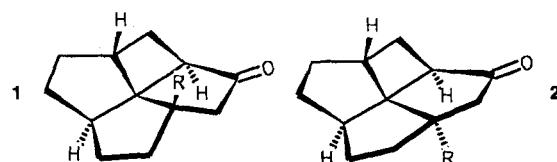
**Fullerene – das Wichtigste in Kürze** könnte als Motto über diesem Highlight stehen, dessen Thema ihre facettenreiche Chemie, vor allem die von  $\text{C}_{60}$ , ist. Es werden die inzwischen schon sehr zahlreichen Ergebnisse der metallorganischen und organischen Chemie des intakten  $\text{C}_{60}$ -Gerüsts sowie die endohedrauen Metall- und Edelgaskomplexe von Fullerenen kurz vorgestellt. Dabei wird die große Faszination der Fullerene deutlich.

## Zuschriften

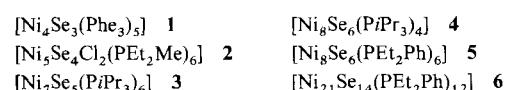
**Mit 1,3-Propandiylbis(diisopropylphosphan) als Ligand L** in  $[\text{Pd}(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2\text{L}]$ -Präkatalysatoren wird eine vollständige, mit einer guten Stereoselektivität gekoppelte Regioselektivität bei der strikt alternierenden Copolymerisation von Propen mit Kohlenmonoxid erreicht. Dadurch konnte die erste Synthese eines regulären Poly(1-oxo-2-methyltrimethylen) realisiert werden. Welche Konfigurationen in diesem Polymer möglich sind, ist unten gezeigt.



Eine ausgeprägte Öffnung von zwei gegenüberliegenden Bindungswinkeln zeichnet die Titelverbindungen **1** und **2** ( $\text{R} = \text{CO}_2\text{Et}$ ) aus. Eine der Methoden zur Aufweitung der Bindungswinkel besteht in der Generierung von *trans*-Bicyclo[3.3.0]octan-Untereinheiten. Dies wurde nun erstmals durch [2 + 2]-Cycloaddition auf der *endo*-Seite von einem Bicyclo[3.3.0]oct-1-en-3-on erreicht.



**Phosphankomplexe von  $\text{NiCl}_2$  reagieren mit  $\text{Se}(\text{SiMe}_3)_2$**  zu Gemischen von Clusterkomplexen, deren Struktur vom Phosphanliganden abhängt. Durch Variation der Liganden konnten **1–6** isoliert und strukturell charakterisiert werden (Phe =  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Ph}$ ). **2** ist durch ein spirocyclisches  $\text{Ni}_5$ -Gerüst gekennzeichnet, **6** durch ein zentrales  $\text{Ni}_{13}$ -Kuboktaeder.



R. Janoschek \*

*Angew. Chem.* **1992, 104,** 297...299

Strukturen, Strukturen und Strukturen

K. Seppelt \*

*Angew. Chem.* **1992, 104,** 299...300

Gibt es das nackte  $\text{F}^-$ -Ion?

H. Schwarz \*

*Angew. Chem.* **1992, 104,** 301...305

$\text{C}_{60}$ -Fullerenen als Tummelplatz für chemische Manipulationen an gekrümmten Oberflächen und in Hohlräumen

A. Batistini, G. Consiglio \*, U. W. Suter

*Angew. Chem.* **1992, 104,** 306...307

Regioselektivitätskontrolle bei der Palladium-katalysierten Copolymerisation von Propen mit Kohlenmonoxid

R. Keese \*

*Angew. Chem.* **1992, 104,** 307...309

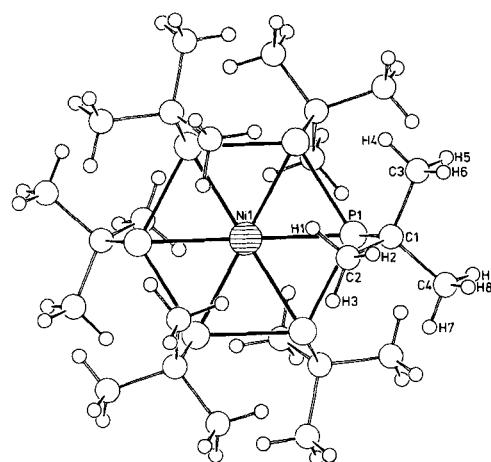
Zwei stereoisomere [4.5.5.5]Fenestrane durch intramolekulare [2 + 2]-Cycloaddition

D. Fenske \*, H. Krautscheid, M. Müller

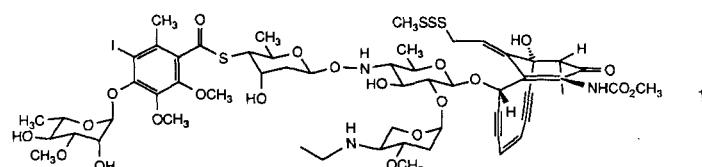
*Angew. Chem.* **1992, 104,** 309...312

Neue Zwischenstufen bei der Synthese großer Nickelcluster

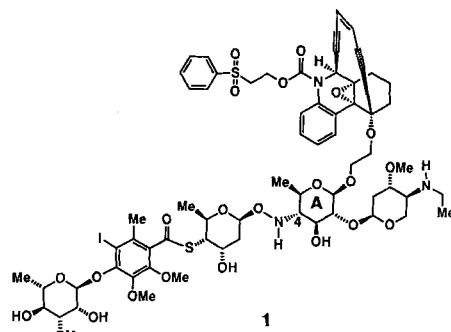
**Ein ebener P<sub>6</sub>-Ring, in dessen Zentrum sich ein Ni-Atom befindet, charakterisiert den neuartigen Komplex [Ni(PBu)<sub>6</sub>]<sup>1</sup> (Bild rechts). Dieser NiP<sub>6</sub>-Komplex entsteht durch Reaktion von (PBu)<sub>3</sub> mit NiCl<sub>2</sub> und P(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. Dagegen enthält man aus (PBu)<sub>3</sub> und [Ni(CO)<sub>4</sub>] den fünfkernigen Cluster [Ni<sub>5</sub>(PBu)<sub>3</sub>(P<sub>3</sub>tBu<sub>3</sub>)(CO)<sub>5</sub>].**



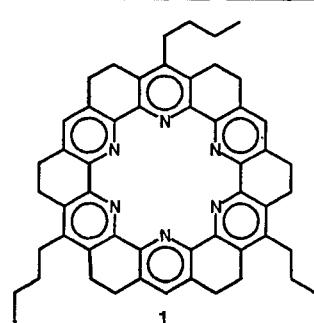
**Die erfolgreiche Kupplung zweier totalsynthetisch hergestellter Bausteine** als ein Weg zu Calicheamicin **1** wird hier beschrieben. Bei diesem Ansatz wurde erstmals gezeigt, daß das Aryltetrasaccharid-Teilstück von **1** als Glycosyldonor gegenüber Aglyconzwischenstufen dienen kann.



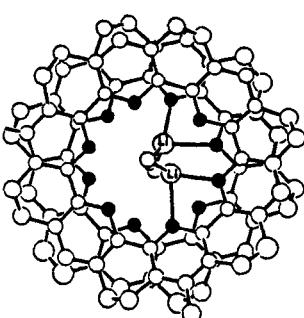
**Synthetische Endiin-Cytostatica/Antibiotika** sind das Ziel präparativer Arbeiten wie der hier beschriebenen. Von den vier isomeren Calicheamicin-Dynemicin-Hybridverbindungen, die hierbei erhalten wurden, sind nur diejenigen cytostatisch wirksam, die an allen Stereozentren die gleiche Konfiguration wie Calicheamicin haben. Eines der wirksamen Isomere ist **1**.



Trotz unterschiedlicher Größe der Metall-Ionen behält der Torand **1** in den Komplexen **1 · K<sup>+</sup>**(Pikrat<sup>-</sup>) und **1 · Rb<sup>+</sup>**(Pikrat<sup>-</sup>) eine gestaffelte Konformation bei, wie röntgenstrukturanalytisch gezeigt werden konnte. Dies steht im Gegensatz zu dem üblicherweise beobachteten Verhalten anderer makrocyclischer Liganden, die ihre Konformation den sterischen Anforderungen der Metall-Ionen anpassen und ist im äußerst starren, aus kondensierten Ringsystemen gebildeten Hohlräum von **1** begründet.



**Bindende Torand-Torand-Wechselwirkungen und ein Netzwerk aus Wasserstoffbrücken scheinen den im Bild rechts in der Aufsicht – ohne n-Butylgruppen – gezeigten supramolekularen Verband [1 · Li<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> (**1** siehe vorherige Zuschrift) zu stabilisieren. Dieser liegt als Dimer aus zwei 1:1-Lithium-Torand-Komplexen vor, wobei ein Wassermolekül die beiden „hydratisierten“ Lithium-Ionen verbrückt. Eine Stapelung zu polymeren Metall-Torand-Komplexen scheint denkbar. • = N.**



R. Ahlrichs\*, D. Fenske\*, H. Oesen,  
U. Schneider

Angew. Chem. 1992, 104, 312...314

Synthese und Struktur von [Ni(PtBu)<sub>6</sub>] und [Ni<sub>5</sub>(PtBu)<sub>3</sub>(CO)<sub>5</sub>] sowie Rechnungen zur elektronischen Struktur von [Ni(PtBu)<sub>6</sub>] und (PR)<sub>6</sub>, R = tBu, Me

R. L. Halcomb, S. H. Boyer,  
S. J. Danishefsky\*

Angew. Chem. 1992, 104, 314...317

Synthese des Aryltetrasaccharidteilstücks von Calicheamicin mit reduzierendem Terminus: Verknüpfung des vollsynthetischen Aglycons und des Kohlenhydrat-teils durch die Schmidt-Reaktion

K. C. Nicolaou\*, E. P. Schreiner,  
Y. Iwabuchi, T. Suzuki

Angew. Chem. 1992, 104, 317...319

Totalsynthese von Calicheamicin-Dyne-micin-Hybridmolekülen

T. W. Bell\*, P. J. Cragg, M. G. B. Drew,  
A. Firestone, D.-I. A. Kwok

Angew. Chem. 1992, 104, 319...321

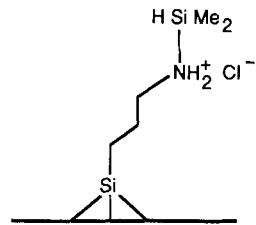
Bevorzugung einer Ligandkonformation in Torand-Komplexen von Kalium- und Rubidiumpikrat

T. W. Bell\*, P. J. Cragg, M. G. B. Drew,  
A. Firestone, D.-I. A. Kwok

Angew. Chem. 1992, 104, 321...323

Ein supramolekularer Verband aus zwei Toranden, zwei Lithium-Ionen und drei Wassermolekülen

**Bildung und Funktionalisierung von Monoschichten** lassen sich mit der Quarzmikrowaage studieren. So läßt sich beispielsweise – im Verein mit ellipsometrischen und IR-spektroskopischen Untersuchungen – zeigen, daß bei der Adsorption von 3-Aminopropyltrimethoxysilan (APS) auf Aluminiumoxid-Trägern APS-Monoschichten gebildet werden und diese sich mit gasförmigem Chloridimethylsilan quantitativ zu einem immobilisierten Dimethylsilylaminonium-Salz (schematisch im Bild rechts dargestellt) umsetzen.

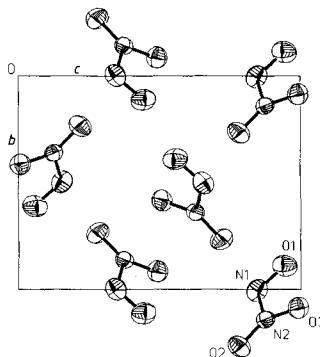


D. G. Kurth, T. Bein \*

Angew. Chem. 1992, 104, 323...325

Quantifizierung der Reaktivität von 3-Aminopropyltriethoxysilan-Monoschichten mit der Quarzmikrowaage

Als „Nitrosylnitrit“ kann N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1 beschrieben werden. Die Strukturuntersuchung mit einer modifizierten Guinier-Methode ergab ein nahezu planares Moleköl, dessen Nitrit- und Nitrosylgruppen um 3.7° um die N-N-Bindung verdrillt sind. Es wurden auch Indizien gefunden, die für eine Revision der Strukturbeschreibung von N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sprechen. Das Bild rechts zeigt die Elementarzelle von 1.



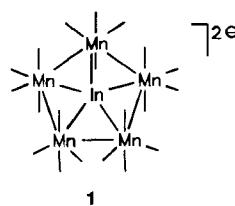
A. Simon\*, J. Horakh, A. Obermeyer, H. Borrmann

Angew. Chem. 1992, 104, 325...327

Kristalline Stickstoffoxide – Struktur von N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit einer Anmerkung zur Struktur von N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Das zweitgrößte bisher mit ab-initio-Methoden untersuchte Moleköl ist die tetramere Al<sup>I</sup>-Verbindung [tBu<sub>3</sub>SiAl]<sub>4</sub>. Die Rechnungen ergaben Strukturparameter, die mit denen verwandter Verbindungen in Einklang sind, und zeigten, daß vor allem wegen der fehlenden π-Rückbindung im Monomer das Tetramer so stabil ist, daß es bei 180 °C unzersetzt sublimiert werden kann. Anders als bei H<sub>3</sub>SiAl und Me<sub>3</sub>SiAl verkürzt sich bei tBu<sub>3</sub>SiAl der Si-Al-Abstand bei der Tetramerisierung kaum, was auf eine geringe Abstoßung zwischen den tBu<sub>3</sub>Si-Gruppen im Tetramer hinweisen könnte. Aufgrund der unpolaren Oberfläche des Tetramers ist ein hohes Maß an Fehlordnung im Kristall zu erwarten – eine mögliche Erklärung für die Schwierigkeiten bei der Strukturaufklärung.

Normalerweise bleibt die [Mn<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>]-Einheit erhalten, wenn anionische Cluster, die aus drei [Mn(CO)<sub>4</sub>]-Einheiten aufgebaut sind, zur Reaktion gebracht werden. Bei der Umsetzung von K<sub>3</sub>[Mn<sub>3</sub>(μ-CO)<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub>] mit InCl<sub>3</sub> entsteht dagegen ein In<sub>2</sub>Mn<sub>2</sub>-Cluster sowie der Titelkomplex 1 mit einer äußerst ungewöhnlichen pentagonal-planaren Koordination des In-Atoms. Diese resultiert ausschließlich aus dem sterischen Zwang, den der starre [Mn<sub>5</sub>(CO)<sub>20</sub>]-Ring ausübt.

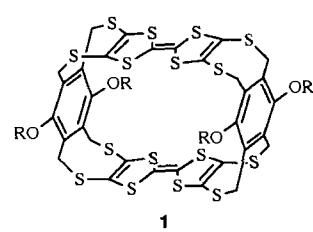


U. Schneider, R. Ahlrichs \*, H. Horn, A. Schäfer

Angew. Chem. 1992, 104, 327...329

Ab-initio-Untersuchungen zu Struktur und Stabilität von [R<sub>3</sub>SiAl]<sub>4</sub>, R = H, Me, tBu

Das Cyclophan 1 mit vier Donoreinheiten (zwei Tetrathiafulvalen(TTF)- und zwei Hydrochinoneinheiten) läßt sich leicht durch anodische Oxidation aus dem gespannten cyclischen „Monomer“ mit jeweils einer dieser Donorkomponenten herstellen. Obwohl im Festkörper in 1 die TTF-Einheiten in Richtung des Hohlraums abgewinkelt sind, so daß Gäste keinen Platz finden, zeigen Kraftfeldrechnungen, daß in Lösung Konformationen mit genügend großem Hohlraum auftreten können. R = Propyl, Butyl.



M. Schollenberger, B. Nuber, M. L. Ziegler †

Angew. Chem. 1992, 104, 329...331

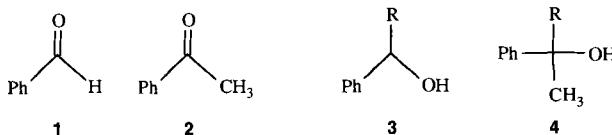
Idealisiert pentagonal-planar koordinierter Indium in [(μ<sub>5</sub>-In){Mn(CO)<sub>4</sub>}<sub>5</sub>]<sup>2-</sup>

M. Adam, V. Enkelmann, H.-J. Räder, J. Röhricht, K. Müllen \*

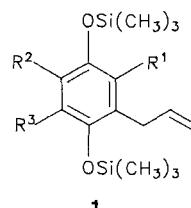
Angew. Chem. 1992, 104, 331...333

Ein Donorkäfig mit zwei Tetrathiafulvalen-Einheiten

**Wesentlich chemoselektiver als herkömmliche Grignard-Reagentien** sind die Organomagnesium-Verbindungen  $\text{RMgL}$  ( $\text{R} = \text{Alkyl, Aryl}; \text{L} = \text{OTf, OTs, OAc...}$ ) bei Konkurrenzversuchen. Dies zeigt sich bei der Umsetzung des Aldehyd/Keton-Paares **1/2** mit  $\text{RMgL}$ , die mit einer Selektivität von 95–99 % bevorzugt **3** liefert. Mit üblichen Grignard-Reagentien  $\text{RMgX}$  ( $\text{X} = \text{Halogen}$ ) entstehen 1:1- oder 2:1-Gemische von **3** und **4**.



**Die Lewis-Acidität und Polarität von  $\text{LiClO}_4/\text{Et}_2\text{O}$**  als Reaktionsmedium genügt, um die Allylierung von trisubstituierten Chinonen mit Allyltrimethylsilan zu **1** auszulösen. Als Reaktionsmechanismus wird ein radikalischer Prozeß mit einem Elektronenübertragungsschritt aus einem Chinon/Allylsilan-Charge-Transfer-Komplex postuliert. Ein Beispiel:  $\text{R}^1 = \text{CH}_3$ ,  $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{OCH}_3$ .

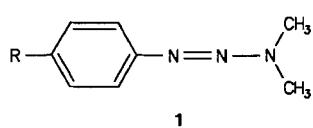


M. T. Reetz\*, N. Harmat, R. Mahrwald

*Angew. Chem.* **1992**, *104*, 333...334

Ligandeneffekte bei Grignard-Additionen

**Zwei Einelektronenübergänge** führen bei der elektrochemischen Oxidation des Triazens **1**,  $\text{R} = (\text{CH}_3)_2\text{N}$ , nacheinander zu einem relativ stabilen Radikalkation  $\mathbf{1}^{\cdot+}$  und einem Dikation  $\mathbf{1}^{2+}$ . Das Radikalkation zerfällt unter  $\text{N}_2$ -Abspaltung in das bekannte Wursters-Blau-Radikalkation, das Dikation unter Spaltung der N-N-Bindung in das entsprechende Diazonium-Ion. Der Nachweis der primären Oxidationsprodukte der zum Teil cancerogenen, zum Teil aber auch als Chemotherapeutika eingesetzten Triazene gelang durch Cyclovoltammetrie und ESR-Spektroskopie.



B. Gollas, B. Speiser \*

*Angew. Chem.* **1992**, *104*, 336...338

Elektrochemische Oxidation von 1-(*p*-Dimethylaminophenyl)-3,3-dimethyltriazen – cyclovoltammetrischer Nachweis eines Triazen-Radikalkations und -Dikations

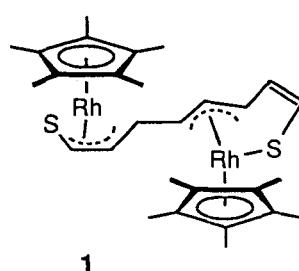
**In nur zwei Schritten** läßt sich optisch aktives **2** aus den Basischemikalien Isopren, *trans*-Piperylen (*trans*-1,3-Pentadien) und Acetanhydrid darstellen. Ein chiraler Diazadien-Eisen-Komplex codimerisiert regio- und enantioselektiv Isopren und *trans*-Piperylen zu **1** (89 % Ausbeute, 61 % ee), das unter Säurekatalyse diastereoselektiv zu **2** und anderen Bicyclo[3.3.0]octan-Derivaten umgesetzt wird.



K.-U. Baldenius, H. tom Dieck \*, W. A. König, D. Icheln, T. Runge

*Angew. Chem.* **1992**, *104*, 338...340

Enantioselektive Synthesen cyclopentanoider Verbindungen aus Isopren und Piperylen



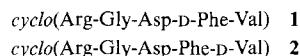
R. M. Chin, W. D. Jones \*

*Angew. Chem.* **1992**, *104*, 340...341

Dimerisierung von Thiophen zu einer  $\text{S}(\text{CH})_8\text{S}$ -Kette mit  $[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$

**Spaltung einer C-S- und Knüpfung einer C-C-Bindung** sind die entscheidenden Reaktionsschritte beim Aufbau des  $\text{S}(\text{CH})_8\text{S}$ -Brückenliganden im Zweikernkomplex **1**, der aus  $[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$  und Thiophen in siegendem Benzol zugänglich ist. Neben mechanistischen und strukturellen Aspekten ist **1** auch im Zusammenhang mit der katalytischen Hydrodesulfurierung fossiler Brennstoffe von Interesse.

**Der leichte Wechsel zwischen Konformationen**, der sich bei Moleküldynamik-simulationen ergibt, erklärt, warum das Cyclopeptid **1** an zwei Rezeptoren gleich gut bindet, während das sehr ähnliche Cyclopeptid **2** eine Selektivität von ca. 30:1 gegenüber diesen Rezeptoren aufweist. Die Methode des „dynamischen Zwangs“ ergab, daß **1** sehr leicht aus seiner stabilsten Konformation in eine Konformation übergehen kann, die der von **2** entspricht. Damit wurde erstmals ein Zusammenhang zwischen der biologischen Aktivität einer Verbindung und ihrem Konformationsfreiraum hergestellt.

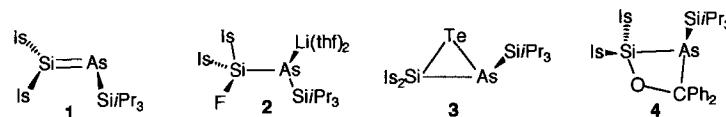


**Ein Weg zur Bekämpfung der Schlafkrankheit** ist die selektive Inhibierung der trypanosomalen Triosephosphat-Isomerase, eines Schlüsselenzyms im Erreger-Metabolismus, mit cyclischen Hexapeptiden. Die Thionylierung der Phe<sup>5</sup>-Phe<sup>6</sup>-Amidbindung von *cyclo(Gly<sup>1</sup>-Pro<sup>2</sup>-Phe<sup>3</sup>-Val<sup>4</sup>-Phe<sup>5</sup>-Phe<sup>6</sup>)* bewirkt, obwohl es sich nur um eine geringfügige Modifikation handelt, eine vollständige Umorientierung der intramolekularen Wasserstoffbrücken sowie eine drastische Steigerung der Inhibitoraktivität. – Maximaler Effekt mit minimaler Chemie!

**Durch den Raum und nicht durch Superaustausch über die Brückenliganden** erfolgt die antiferromagnetische Kopplung in zweikernigen, flächenverknüpften oktaedrischen Komplexen mit d<sup>3</sup>-d<sup>3</sup>-Elektronenkonfiguration der Metallzentren: Der einzige relevante Strukturparameter für die Größe der Spinaustauschkopplungskonstante einer Reihe von V<sup>II</sup><sub>2</sub>-, Cr<sup>III</sup><sub>2</sub>- und Mn<sup>IV</sup><sub>2</sub>-Komplexen ist der Abstand der Metall-Ionen.

**Von den beiden Möglichkeiten, Protonen zu verpacken**, ist in der Titelverbindung aus sterischen Gründen nicht die realisiert, bei der drei Stickstoffatome pro Proton beteiligt sind, sondern die im Bild rechts gezeigte Variante. Als Gegenion bei dieser Struktur ist BPh<sub>4</sub><sup>⊖</sup> essentiell. Cl<sup>⊖</sup> als Gegenion induziert eine drastische Strukturänderung. Dieses Phänomen könnte auch in biologisch wichtigen Verbindungen (Stickstoffbasen!) von Bedeutung sein.

**Überraschend einfach** ist die As=Si-Verbindung **1** aus dem lithiierten Arsanyluorosilan **2** zugänglich. Tellur reagiert mit **1** zu der Dreiringverbindung **3**, und mit Benzophenon wird das [2 + 2]-Cycloaddukt **4** erhalten. Unter drastischen Bedingungen (160 °C, 10 h) zerfällt **4** in intermediäres Is<sub>2</sub>Si=O und Arsaalkene, so daß Arsasilene einen neuen Zugang zu Arsaalkenen bieten. Is = 2,4,6-iPr<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>.



G. Müller, M. Gurrath, H. Kessler\*, R. Timpl

*Angew. Chem. 1992, 104, 341...343*

„Dynamischer Zwang“, eine Hilfe für das Verständnis der Aktivität und Selektivität von RGD(Arg-Gly-Asp)-Peptiden

H. Kessler\*, H. Matter, A. Geyer, H.-J. Diehl, M. Köck, G. Kurz, F. R. Opperdoes, M. Callens, R. K. Wierenga

*Angew. Chem. 1992, 104, 343...345*

Selektive Inhibierung der trypanosomalen Triosephosphat-Isomerase durch ein Thiopeptid

A. Niemann, U. Bossek, K. Wieghardt\*, C. Butzlaff, A. X. Trautwein, B. Nuber

*Angew. Chem. 1992, 104, 345...348*

Eine neue Struktur-Magnetismus-Beziehung für flächenverknüpfte Übergangsmetallkomplexe mit d<sup>3</sup>-d<sup>3</sup>-Elektronenkonfiguration

H. Bock\*, T. Vaupel, C. Näther, K. Ruppert, Z. Havlas

*Angew. Chem. 1992, 104, 348...350*

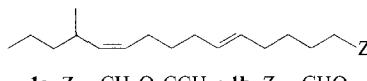
Diprotoniertes Tetra(2-pyridyl)pyrazin und seine chemische Mimese mit unterschiedlichen Wasserstoffbrücken

M. Drieß\*, H. Pritzkow

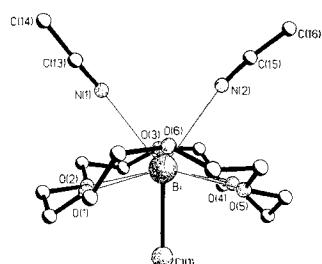
*Angew. Chem. 1992, 104, 350...353*

Ein Arsanylidensilan („Arsasilen“) und seine Derivatisierung mit Tellur und Benzophenon

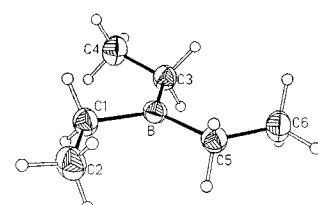
**Nein, sie haben unterschiedliche Strukturen** – so lautet die Antwort auf die Titelfrage. Dies ergaben elektrophysiologische Messungen mit den Enantiomeren chiraler Pheromonederivate. Der Acetatrezzeptor bei der Schmetterlingsart *Antherea pernyi* beispielsweise differenziert zwischen dem (13*R*)- und (13*S*)-Enantiomer des Acetats **1a** um den Faktor 3 mit  $S > R$ , während der Aldehydrezzeptor auf der Antenne der gleichen Spezies die Enantiomere des analogen Aldehyds **1b** um den Faktor 10 unterscheidet, hier jedoch mit  $R > S$ .



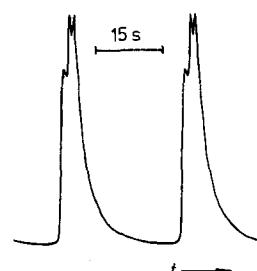
**Kronenetherkomplexe mit ungewöhnlichen Koordinationsgeometrien** liegen in den Dikationen der Titelverbindungen vor. Im Falle der Sb<sup>III</sup>-Verbindung ist das Sb-Atom pentagonal-planar von den fünf O-Atomen des Coronanden koordiniert und ein axial-angeordneter Chloroligand vervollständigt seine Koordinationssphäre, im Falle des Bi<sup>III</sup>-Dikations (Bild rechts) ist das Zentralatom dagegen verzerrt-prismatisch von den O-Atomen des Coronanden umgeben, wobei das Cl-Atom und die N-Atome der CH<sub>3</sub>CN-Einheiten jeweils eine Prismenfläche besetzen.



Eher die Ausnahme als die Regel sind ideale Tetraederwinkel in Organoelementverbindungen. Die Abweichungen können beträchtlich sein, wie die Aufweitung des C-C-B-Winkels in Triethylboran auf fast 120° (Strukturbild rechts) zeigt. Dies läßt sich mit einer hyperkonjugativen Wechselwirkung des leeren Bor-p-Orbitals mit den bindenden Orbitalen der  $\alpha$ -C-H-Bindungen erklären, was durch ab-initio-Berechnungen und Strukturbestimmungen anderer Verbindungen mit dem Strukturelement Et-X (X = Hauptgruppenelement) gestützt wird.



Ein zeitlich invariantes, periodisches Chemilumineszenzsignal, das deutlich strukturiert ist (Bild rechts), läßt sich beobachten, wenn die [Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>-katalysierte Belousov-Zhabotinskii(BZ)-Reaktion in einem Durchflußreaktor durchgeführt wird; bei einer Änderung der Flußbedingungen ändert sich auch die Signalform deutlich, ein Indiz dafür, daß das Verhalten des Systems während einer Oszillationsperiode durch mehrere Prozesse bestimmt wird. Diese neuartige Untersuchungsmethode könnte somit wertvolle Dienste bei der Aufklärung der äußerst komplexen BZ-Reaktion leisten.



H. J. Bestmann\*, W. Caihong,  
C. Rehefeld, F. Kern, B. Leinemann

*Angew. Chem.* **1992**, *104*, 353...354

Haben Pheromonrezeptoren, die gleiche oder ähnliche Signalmoleküle empfangen, gleiche oder ähnliche Struktur?

M. Schäfer, G. Frenzen, B. Neumüller,  
K. Dehnicke\*

*Angew. Chem.* **1992**, *104*, 354...356

[SbCl([15]Krone-5)](SbCl<sub>6</sub>)<sub>2</sub> und [BiCl([18]Krone-6)(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>](SbCl<sub>6</sub>)<sub>2</sub>: Salze mit Antimon(III)- und Bismut(III)-Dikationen

R. Boese\*, D. Bläser, N. Niederprüm,  
M. Nüssse, W. A. Brett,  
P. von R. Schleyer\*, M. Bühl,  
N. J. R. van Eikema Hommes

*Angew. Chem.* **1992**, *104*, 356...358

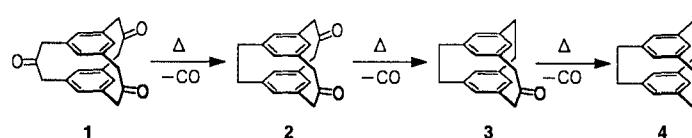
Starke hyperkonjugative und induktive Effekte auf C-C-X-Bindungswinkel (X = Hauptgruppenelement): Kristallstruktur von Triethylboran und ab-initio-Untersuchungen

H. R. Weigt\*

*Angew. Chem.* **1992**, *104*, 358...360

Durchflußreaktor-getriebene Chemilumineszenzoszillationen bei der [Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>-katalysierten Belousov-Zhabotinskii-Reaktion

**Ringaufbau mit p-Tolulsulfonylmethylisocyanid (TosMIC)** und sukzessive CO-Abspaltung führen zu bisher nicht oder schwierig erhältlichen polycyclischen Kohlenwasserstoffen. Aus dem Triketon **1** können die Keton-Zwischenstufen **2** und **3** sowie der Kohlenwasserstoff **4** gewonnen werden.

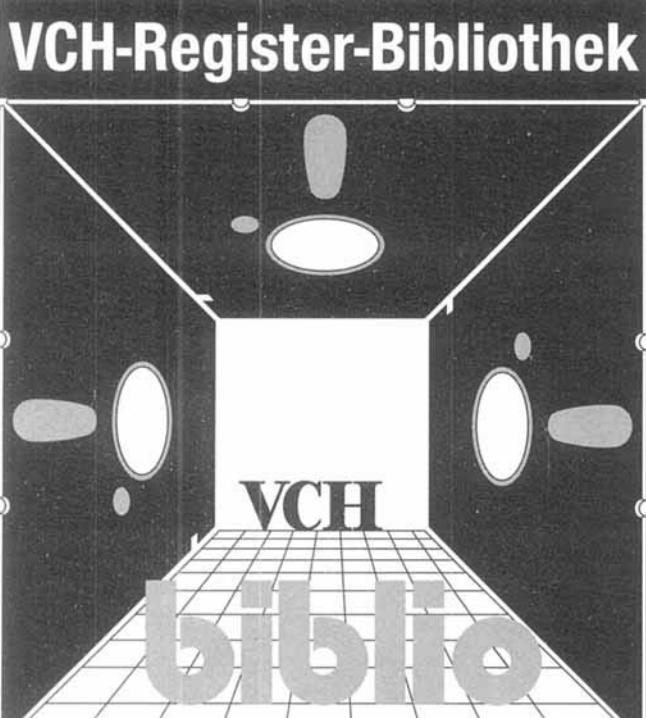


J. Breitenbach, F. Ott, F. Vögtle\*

*Angew. Chem.* **1992**, *104*, 360...362

Selektive Ketonpyrolyse: Neue Synthesemethode für mono- und polycyclische Kohlenwasserstoffe

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



Die elektronische Version des Registers können Sie auf allen MS-DOS-fähigen PC's lesen. Sie wird mit dem Recherche-Modul der bewährten Literaturverwaltung VCH-Biblio vertrieben.

## Die "Angewandte" elektronisch im Griff

Sie können das Jahresregister der "Angewandten Chemie" jetzt auch auf Disketten im 5 1/4-Zoll- und 3 1/2-Zoll-Format bestellen.

Es sind jährliche Up-dates vorgesehen. Ihr Disketten-Register wird immer umfangreicher, ohne daß der Suchaufwand zunimmt.

Preis 1990/1991: DM 38,- plus Versandkosten.

Up-date 1991: DM 20,-

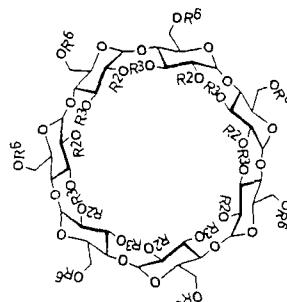
Lieferbar ab Februar 1992.

Richten Sie Ihre Bestellung bitte an:

VCH Software  
Postfach 101161  
W-6940 Weinheim  
Telefon 06201-271/273  
Telefax 06201/602-328



**Übereinstimmend folgt die größere Stabilität** des Komplexes aus (*S*)-2-Chlorpropionsäuremethyleneester (*S*)-1 und dem hydrophoben Cyclodextrinderivat 2 aus gaschromatographischen und NMR-spektroskopischen Studien sowie aus Moleküldynamiksimulationen der Systeme (*R,S*)-1/2), (*R*)-1/2 und (*S*)-1/2. Die  $^1\text{H}$ -NMR-Signale des (*S*)-Enantiomers werden durch die Komplexbildung um bis zu  $\Delta\sigma = 0.5$  gegenüber denen des (*R*)-Enantiomers tieffeldverschoben, d.h. Cyclodextrine können somit nicht nur für Enantiomeren-trennungen, sondern auch als chirale Verschiebungsreagentien verwendet werden.  
 $\text{R}^2 = \text{R}^6 = n\text{-Pentyl}, \text{R}^3 = \text{Acetyl}$



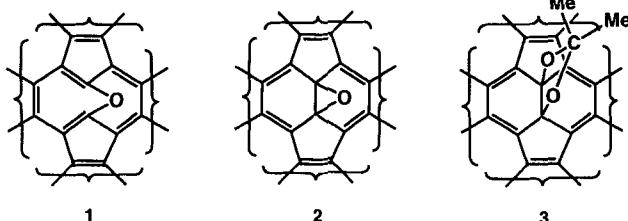
2

J. E. H. Köhler, M. Hohla, M. Richters,  
W. A. König\*

*Angew. Chem.* 1992, 104, 362...364

Cyclodextrinderivate als chirale Selektoren – Untersuchung der Wechselwirkung mit (*R,S*)-Methyl-2-chlorpropionat durch enantioselektive Gaschromatographie, NMR-Spektroskopie und Moleküldynamiksimulation

**Nicht um ein Sauerstoff-verbrücktes Annulen** (Strukturtyp 1), sondern um ein Epoxid (Strukturtyp 2) handelt es sich bei einem der Produkte der Addition von Dimethyldioxiran an  $\text{C}_{60}$ . In einer Konkurrenzreaktion entsteht – vermutlich über einen Diradikalmechanismus – ein 1,3-Dioxolan (Strukturtyp 3). Acetonabspaltung aus 3 unter Bildung von 2 findet selbst bei 100 °C nicht statt. 3 könnte eventuell einen Weg zu geöffneten Fullerenen bieten.



Y. Elemes, S. K. Silverman, C. Shen\*,  
M. Kao, C. S. Foote\*, M. M. Alvarez,  
R. L. Whetten\*

*Angew. Chem.* 1992, 104, 364...366

Reaktionen von  $\text{C}_{60}$  mit Dimethyldioxiran zu einem Epoxid und einem 1,3-Dioxolan-Derivat

\* Korrespondenzautor

## Neue Bücher

**The Chemistry of Enols**  
S. Patai, Z. Rappoport

J. Wirz  
*Angew. Chem.* 1992, 104, 366

**Molecular Mechanism for Sensory Signals**  
E. M. Kosower

M. Engelhard  
*Angew. Chem.* 1992, 104, 367

**Contrasts in Scientific Style. Research Groups in the Chemical and Biochemical Sciences**  
J. S. Fruton

L. Jaenicke  
*Angew. Chem.* 1992, 104, 368

**The Chemistry of Polymers**  
J. W. Nicholson

M. Baumgarten  
*Angew. Chem.* 1992, 104, 369

**Cathodoluminescence. Theory and Applications**  
L. Ozawa

L. Kador  
*Angew. Chem.* 1992, 104, 369

**Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry**  
M. Regitz, O. J. Scherer

P. P. Power  
*Angew. Chem.* 1992, 104, 370

**Houben-Weyl. Methods of Organic Chemistry. Additional and supplementary volumes to the 4th Edition. Vol. E 12 b: Organotellurium Compounds**  
D. Klamann

L. Engman  
*Angew. Chem.* 1992, 104, 371

**Electron Deficient Boron and Carbon Clusters**  
G. A. Olah, K. Wade, R. E. Williams

P. Paetzold  
*Angew. Chem.* 1992, 104, 372

**Modern Methods in Protein- and Nucleic Acid Research**  
H. Tschesche

A. Beck-Sickinger  
*Angew. Chem.* 1992, 104, 373

**In den nächsten Heften werden unter anderem folgende Aufsätze erscheinen:**

Zum Heteroatomeinfluß in  $\alpha$ - und  $\beta$ -funktionalisierten Alkylübergangsmetallverbindungen  
D. Steinborn

Synthetische Doppelschicht-Membranen: Moleküldesign, Selbstorganisation und Anwendungen  
T. Kunitake

Multiple Peptidsynthesen und ihre Anwendungen  
G. Jung und A. G. Beck-Sickinger

Naturstoffe als Sonden zum Studium zellulärer Funktionen – Untersuchungen von Immunophilinen  
S. L. Schreiber et al.

Die faszinierenden Alkaloide aus Yuzuriha  
C. H. Heathcock

Übergangsstrukturen in pericyclischen Reaktionen von Kohlenwasserstoffen  
K. N. Houk et al.

Darstellung und Eigenschaften, Reaktionen und Anwendungsmöglichkeiten der Radialene  
H. Hopf und G. Maas

Moleküle mit großen Hohlräumen in der Supramolekularen Chemie  
F. Vögtle

Nitridokomplexe von Übergangsmetallen – 10 Jahre Entwicklung  
J. Strähle und K. Dehnicke

Ladungsgestörte und räumlich überfüllte Moleküle: Voraussagen, Darstellung, Strukturen und Folgerungen  
H. Bock et al.

Hochaufgelöste molekulare Reaktionsdynamik durch Subdoppler- und Polarisationsspektroskopie  
F. J. Comes

Transport und Verbleib von Xenobiotica in der globalen Umwelt  
K. Ballschmiter

---

# ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben  
von der Gesellschaft  
Deutscher Chemiker

**Kuratorium:** H. Harnisch, H. Brunner, K. Cammann,  
G. Ertl, D. Oesterhelt, H. Offermanns, H. Paulsen,  
H.-J. Quadbeck-Seeger, C. Rüchardt, H. Rudolph, D. Seebach,  
A. Simon, G. Wegner, E.-L. Winnacker

**Chefredakteur:** Peter Gölitz

**Redakteur/innen:** Gerhard Karger, Gudrun Walter,  
Elisabeth Weber (Chefin vom Dienst)

**Redaktionsassistentin:** Eva Schweikart

**Redaktion:**

Postfach 10 11 61, W-6940 Weinheim  
Tel. (0 6201) 60 23 15  
Telefax (0 6201) 60 23 28  
E-Mail Z16@HDURZ2 in EARN Bitnet

**Anzeigenabteilung:**

Postfach 10 11 61, W-6940 Weinheim  
Tel. (0 6201) 60 61 31  
Telex 467 155 vchwh d  
Telefax (0 6201) 60 61 56

**Verlag:**

VCH, Postfach 10 11 61, W-6940 Weinheim  
Tel. (0 6201) 60 2-0  
Telex 465 516 vchwh d  
Telefax (0 6201) 60 23 28

**Hinweise für Autoren** und eine Manuskript-Checkliste finden Sie im Januarheft nach dem Inhaltsverzeichnis.

**Erscheinungsweise:** Monatlich.

**Bezugspreise** (incl. Versandkosten):

Jahresbezugspreis .....	DM 870.00
Einzelheft .....	DM 83.00
Für Mitglieder der Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh):	
Institutionelle Mitglieder .....	DM 770.00
Ordentliche Mitglieder .....	DM 280.00
Studentische Mitglieder .....	DM 125.00

**Bestellungen** richten Sie bitte an Ihre Buchhandlung oder unmittelbar an den Verlag. GDCh-Mitglieder können die Zeitschrift nur direkt vom Verlag beziehen.

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

**Adressenänderungen und Reklamationen** teilen Sie bitte Ihrer Buchhandlung oder dem Verlag umgehend mit.

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

**Gedruckt** auf säurefreiem und chlorarm gebleichtem Papier.