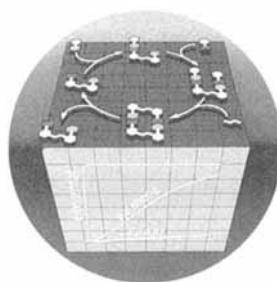


# ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben  
von der Gesellschaft  
Deutscher Chemiker

104 (1992) 5

Das Titelbild zeigt oben schematisch, wie ein selbstreplizierendes Templatmolekül seine Synthese aus den entsprechenden Bausteinen steuert, die komplementäre funktionelle Gruppen (rot/grün) zur molekularen Erkennung haben. Durch sukzessive Anlagerung der Bausteine an das Templatmolekül wird ein ternärer Komplex gebildet, in dem die Bindungsknüpfung optimal vorbereitet ist. So entsteht ein neues selbstkomplementäres Templatmolekül, das zusammen mit dem bereits vorhandenen als Duplex vorliegt. Nach Dissoziation des Duplexes können beide Templatmoleküle einen neuen Reaktionszyklus beginnen. Auf diese Weise kommt es zu einer autokatalytischen Selbstvermehrung der Templatmoleküle. Im Gegensatz zu biologischen Systemen beobachtet man bei chemischen Modellen für selbstreplizierende Systeme bisher jedoch kein exponentielles Wachstum der Templatkonzentration, sondern bestenfalls ein schwächeres Wachstum, das als parabolisch bezeichnet wird. Die Graphik unten im Bild macht deutlich, daß parabolisches Wachstum zwischen linearem Wachstum – typisch für die Anfangsphase chemischer Reaktionen – und exponentiellem Wachstum liegt. Daß man synthetische selbstreplizierende Systeme auch mit kleinen organischen Molekülen aufbauen kann und die selbstkomplementären Templatmoleküle eine Katalyse nach erster Ordnung entwickeln, beschreiben A. Terfort und G. von Kiedrowski auf S. 627.



## Aufsätze

Jede Biosynthese schließt den Bioabbau ein, denn die Evolution verhinderte chemische Verbindungen, die nicht in Grundbausteine wie  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  oder  $\text{NH}_3$  gespalten werden können. Schon lange jedoch folgt man bei der Produktion von Chemikalien nicht diesem Prinzip, so daß die Vision vom „Reaktionskolben Globus“ bereits Wirklichkeit ist. Die globale Ausbreitung von Schadstoffen setzt deren Stabilität voraus; ihre chemische Lebensdauer in der Atmosphäre, die von der Reaktivität gegenüber OH-Radikalen abhängt, muß dafür im Bereich von Monaten oder Jahren liegen. Dies gilt beispielsweise für Chlorfluorkohlenwasserstoffe, chlorierte Biphenyle, Dibenzo-*para*-dioxine und -furane. Transportwege, die als „Wind und Wetter“ erlebt werden, spielen eine wichtige Rolle: Wie kommt beispielsweise Sahara-Staub auf die Antillen, oder wie verbreitete sich das radioaktive Material nach dem Reaktorunglück in Tschernobyl rund um die Nord-Hemisphäre?

K. Ballschmiter \*

*Angew. Chem.* 1992, 104, 501...528

Transport und Verbleib organischer Verbindungen im globalen Rahmen

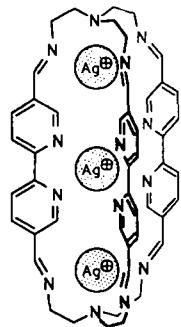
**Was genau passiert bei einer chemischen Reaktion?** Eine Hilfe bei der Beantwortung dieser Grundfrage für das Verständnis der Chemie sind Untersuchungen von Photolyse als „halben“ chemischen Reaktionen. Mit einer Doppler- und Polarisationsspektroskopie genannten Methode kann beispielsweise ermittelt werden, aus welcher Art von Bewegung des Muttermoleküls die Überschüßenergie auf die Photolyseprodukte übertragen wird und ob die Anregung mit der Photolysestrahlung in einen oder simultan in mehrere Zustände erfolgt. Im letzten Fall können sogar die prozentualen Anteile der Zustände bestimmt werden. Als Anwendungsbeispiele werden  $\text{H}_2\text{O}_2$  und  $\text{HN}_3$  vorgestellt. Bei  $\text{HN}_3$  zeigte sich unter anderem, daß die energieübertragende Bewegung des Muttermoleküls im Laufe der Fragmentierung von einer Schwingung in der MolekülEbene zu einer senkrecht dazu wechselt.

F. J. Comes\*

Angew. Chem. 1992, 104, 529...541

Experimente zur molekularen Reaktionsdynamik mit ausgerichteten Molekülen

**Wirte, die ihre Gäste allseitig umschließen sollen,** erfordern große intramolekulare Hohlräume, die sich durch sphärisch verbrückte Molekülgerüste aufspannen lassen. Endorezeptoren, deren Komplexierungsverhalten dem offenkettiger Verbindungen eindeutig überlegen ist, erhält man durch konvergent angeordnete und kooperativ wirkende Bindungsstellen im Hohlrauminneren. Derartige Wirtes können sowohl mit Metall-Kationen, wie im Bild rechts exemplarisch gezeigt, als auch mit organischen Neutralmolekülen zu supramolekularen Einschlußverbindungen mit ungewöhnlichen Eigenschaften reagieren.



C. Seel, F. Vögtle\*

Angew. Chem. 1992, 104, 542...563

Moleküle mit großen Hohlräumen in der supramolekularen Chemie

**Wie lassen sich Ladungs- und Substituenteneinflüsse** auf Molekülstrukturen verstehen, vorhersagen und gezielt in Synthesen nutzen? Den Erfolgen, die bei der Beantwortung dieser Fragen in letzter Zeit in Frankfurt erzielt wurden, ist diese Übersicht gewidmet. Es gelang beispielsweise, die überraschende Bildung von Dibenzolnatrium-Sandwich-Einheiten bei der Reduktion phenylsubstituierter ungesättigter Kohlenwasserstoffe zu erklären und quantenchemisch vorausgesagte Verdrillungen in Molekulanionen und -kationen experimentell zu verifizieren. Doch viele Fragen blieben noch offen, vor allem „Was kristallisiert wie und warum“, so daß diese Übersicht auch als Anregung zu weiteren Experimenten verstanden werden kann.

H. Bock\*, K. Ruppert, C. Näther, Z. Havlas, H.-F. Herrmann, C. Arad, I. Göbel, A. John, J. Meuret, S. Nick, A. Rauschenbach, W. Seitz, T. Vaupel, B. Solouki

Angew. Chem. 1992, 104, 564...595

Verzerrte Moleküle: Störungsdesign, Synthesen und Strukturen

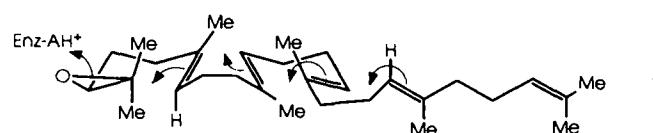
## Highlights

**Wichtig für das Erkennen neuer Steroidanwendungen** ist die Grundlagenforschung – besonders wenn die angestrebte Wirkung nicht „der Natur abgeschaut“ ist. In diesem Zusammenhang sind neuere Arbeiten von Corey et al. zur Biogenese von Sterolen wichtig. Beispielsweise konnte das Enzym Sterolcyclase, das die als Squalenfaltung bekannte vierfache Cyclisierung des Epoxids 2,3-Oxidosqualen 1 zu Lanosterol katalysiert, d.h. den Aufbau des Steroidgerüsts in einem Schritt ermöglicht, nun erstmals gereinigt werden. Das isolierte Enzym kann bei 0 °C mindestens 14 Tage ohne Aktivitätsverlust gelagert werden. Damit sollten jetzt weiterführende Untersuchungen zu mechanistischen Aspekten sowie die Strukturaufklärung möglich sein.

R. Bohlmann\*

Angew. Chem. 1992, 104, 596...598

Squalenfaltung, ein alter Bekannter?

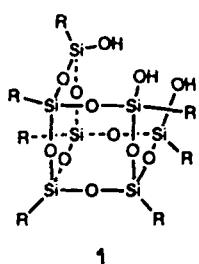


**For the USA and Canada:** ANGEWANDTE CHEMIE (ISSN 0044-8249) is published monthly by VCH Publishers, Inc., 303 N.W. 12th Avenue, Deerfield Beach FL 33442-1788; Telefax (305) 428-8201; Telephone (305) 428-5566 or (800) 422-8824. Second-class postage paid at Deerfield Beach FL 33441. Annual subscription 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.

**Von theoretischem und präparativem Interesse** sind hyper- und perlithiierte Kohlenwasserstoffe. So gelang vor kurzem einer japanischen Arbeitsgruppe um H. Kudo der massenspektrometrische Nachweis von  $\text{CLi}_6$ . Damit wurden ab-initio-Rechnungen aus dem Jahre 1983 bestätigt, die diesem Molekül mit hexakoordiniertem Kohlenstoff eine beträchtliche Stabilität voraussagten.  $\text{CLi}_6$  ist sogar im präparativen Maßstab zugänglich, doch ist seine Herstellung beileibe nicht trivial; wesentlich leichter lassen sich dagegen in bestimmten Alkinen sämtliche Wasserstoffatome gegen Lithium austauschen und die als vielseitige Synthesebausteine einsetzbaren perlithiierten Kohlenwasserstoffe herstellen.

**Mechanistische Studien mit und Strukturuntersuchungen** an katalytisch aktiven Metalloxiden auf  $\text{SiO}_2$ -Oberflächen sind immer noch außerordentlich schwierig. Wertvolle Dienste können hierbei Modellverbindungen leisten: Mit dem von Feher et al. hergestellten heptameren Silantriol 1 ( $R = c\text{-C}_6\text{H}_{11}$ ) lassen sich nicht nur spezifische Oberflächenmorphologien modellieren, sondern auch katalytisch aktive Metallasquioxane synthetisieren. Roesky et al. (siehe S. 670) gelang es nun, ein einfaches Silantriol als Anker für Metallkomplexfragmente einzusetzen; Schnöckel et al. (siehe S. 653) konnten durch Cokondensation von  $\text{SiO}$  und  $\text{Pd}$  den prototypisch anmutenden Komplex  $[\text{PdSiO}]$  gewinnen und IR-spektroskopisch charakterisieren.



A. Maercker\*

Angew. Chem. 1992, 104, 598...599

Perlithiertes und hyperlithiertes Methan

F. T. Edelmann\*

Angew. Chem. 1992, 104, 600...601

Modellverbindungen für Metalloxide auf  $\text{SiO}_2$ -Oberflächen

## Correspondenz

**Das Fullerenieber grassiert.** Diese nun wohl allgemein bekannte Tatsache belegt der Autor – in einer durch den Aufsatz von H. Kroto im Februarheft stimulierten Correspondenz – anhand von interessanten bibliometrischen Daten. Überraschend ist das Ausmaß der US-amerikanischen Dominanz auf diesem aktuellen Forschungsgebiet.

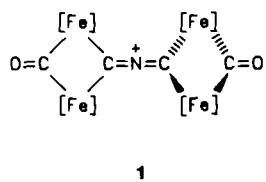
T. Braun\*

Angew. Chem. 1992, 104, 602...603

Die epidemische Ausbreitung der Fulleren-Forschung

## Zuschriften

**Die N-Acylierung des Cyanoliganden** im zweikernigen Komplexanion von  $\text{Na}[\text{Fe}_2(\text{CN})\text{Cp}_2(\text{CO})_3]$  mit Dicarbonsäuredichloriden führt über eine Spaltung der C-N-Dreifachbindung und die Anlagerung eines zweiten Komplexions zum überraschend stabilen, permallierten, axial-chiralen 2-Azaallenium-Ion 1, das als Chlorid isoliert wird. Diese Umwandlung von  $\text{CN}^-$  hat Parallelen in der CO-Chemie auf mehrkernigen Clustern und auf Oberflächen.  $[\text{Fe}] = \text{FeCpCO}$ .

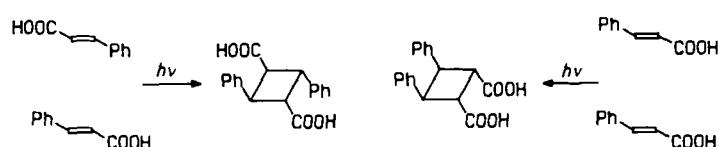


W. P. Fehlhammer\*, A. Schröder,  
J. Fuchs, E.-U. Würthwein\*

Angew. Chem. 1992, 104, 604...606

Tetraferrioazaallenium – Produkt einer neuartigen Reaktion von koordiniertem  $\text{CN}^-$

**Bei den topochemischen Zimtsäurephotodimerisierungen** (siehe unten) lassen sich die Phasenumwandlungen unter dem Kraftmikroskop buchstäblich sichtbar machen. Dabei werden bei  $\alpha$ - und  $\beta$ -trans-Zimtsäure völlig unerwartet Oberflächenreaktionen mit beträchtlichen gerichteten Materialtransporten beobachtet, die Anlaß dazu geben, die Grundlagen des topochemischen Prinzips neu zu überdenken.

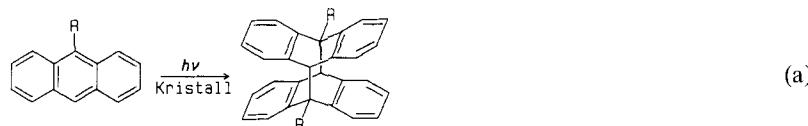


G. Kaupp\*

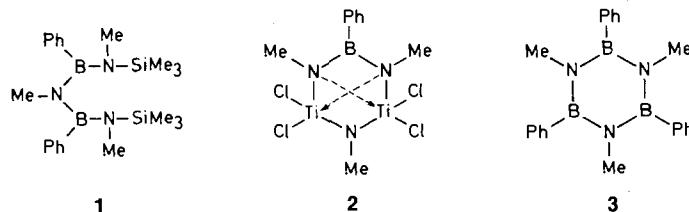
Angew. Chem. 1992, 104, 606...609

Photodimerisierungen von Zimtsäure im Kristall: Neue Ergebnisse durch Anwendung der Kraftmikroskopie

**Bei topochemisch erlaubten und verbotenen Photodimerisierungen kristalliner Anthracenderivate** [Gl. (a)] können die Phasenumwandlungen unter dem Kraftmikroskop sichtbar gemacht werden. Es handelt sich überraschenderweise in allen Fällen um Schollenbildungen an der Oberfläche mit erheblichem Materialtransport, aber nicht um Prozesse minimaler atomarer und molekularer Bewegung. Die Phasenneubildungen müssen demnach in die Reaktionsbeschreibung von Anfang an mit einbezogen werden. R = H, CH<sub>3</sub>, Cl, CN.



**75 Jahre nach der Entdeckung des Borazins** durch Stock et al. ist es nun erstmals gelungen, Metallatome als Ringbausteine in das Borazingerüst einzuführen. Aus **1** und TiCl<sub>4</sub> entstehen in 98% Ausbeute **2** und **3** im Verhältnis 1:1. Aufgrund starker intramolekulärer Ti-N-Wechselwirkungen ist **2** nicht planar, sondern kann als doppelt kantenüberbrücktes Ti<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-Tetraeder beschrieben werden.

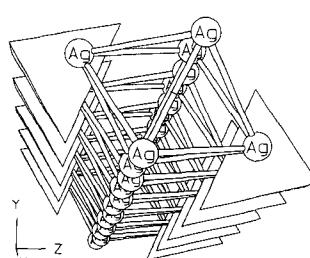


**Das acyclische, vollständig N-silylierte Phosphazen** **1** reagiert mit Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub> unter Siloxanabspaltung zum ersten Cyclophosphazenmetalloxid **2**. Mit 2,6-Diisopropylphenylisocyanat setzt sich **2** zu neuartigen Cyclophosphazenmetallimiden um. Dabei ist ein zwölfgliedriger N<sub>6</sub>P<sub>4</sub>Re<sub>2</sub>-Heterocyclus besonders interessant – nicht zuletzt im Hinblick auf mechanistische Fragestellungen bei der Polymerisation von Phosphazenen.



**Nur NMR-spektroskopisch nachweisen** ließ sich die reversible Strukturänderung von hydratisiertem VPI-5, einem Aluminiumphosphat-Molekularsieb, bei tiefen Temperaturen. Während Pulver-Röntgenaufnahmen nur eine kontinuierliche Abnahme der *c*-Achse der Elementarzelle belegen, zeigten Festkörper-NMR-Spektren unter MAS-Bedingungen vollständig reversible Änderungen zwischen etwa 190 und 220 K, die möglicherweise mit dem Einfrieren der Bewegung eingelagerter Wassermoleküle zusammenhängen. Bei diesen Studien wurde erstmals auch die Temperaturabhängigkeit von <sup>27</sup>Al-Quadrupol-Nutzungs-NMR-Spektren unter MAS-Bedingungen untersucht.

**Kein Druckfehler**, sondern eine ungewöhnliche Chemie verbirgt sich hinter der Formel der Titelverbindung. Dieses Oxid ist subvalent bezüglich Silber und enthält einen extrem elektronenarmen Ag<sub>6</sub><sup>4+</sup>-Cluster. Es erscheint deshalb fast schon paradox, daß die gelbstichig-metallisch glänzende Verbindung unter erhöhtem Sauerstoffdruck, d. h. oxidierenden Bedingungen, entsteht. Im Strukturbild rechts ist die relative Anordnung der Ag<sub>6</sub>-Oktaeder und der GeO<sub>4</sub>-Tetraeder gezeigt.



G. Kaupp\*

Angew. Chem. 1992, 104, 609...612

Photodimerisierung von Anthracenen im Kristall: Neue Ergebnisse durch Anwendung der Kraftmikroskopie

H.-J. Koch, H. W. Roesky\*, R. Bohra, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt

Angew. Chem. 1992, 104, 612...613

Cyclometallaborazine, Borazine mit Metallatomen als Ringbausteinen:  
PhB(MeN)<sub>3</sub>(TiCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>

R. Hasselbring, H. W. Roesky\*, M. Noltemeyer

Angew. Chem. 1992, 104, 613...615

Cyclophosphazenmetalloxide, eine neue Verbindungsklasse, und Modellverbindungen für Polymerisationen von Phosphazenen

J. Rocha, W. Kolodziejski, I. Gameson, J. Klinowski\*

Angew. Chem. 1992, 104, 615...617

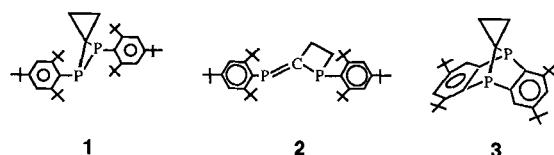
Reversible Tieftemperatur-Strukturumwandlung in hydratisiertem, porösem Aluminiumphosphat VPI-5: Festkörper-NMR-spektroskopische und röntgenographische Untersuchungen

M. Jansen\*, C. Linke

Angew. Chem. 1992, 104, 617...619

Ag<sub>5</sub>GeO<sub>4</sub>, ein neues halbleitendes Oxid

**Neben der erwarteten Spiropentan-Methylenycyclobutan-Umlagerung** – unter Bildung von **2** – spielt bei der Thermolyse von **1** noch ein zweiter Reaktionskanal eine Rolle: Das (in jedem Fall) durch P-P-Bindungsspaltung entstehende Diradikal reagiert unter Angriff an den Arylresten und *t*Bu-Abspaltung zu **3**.

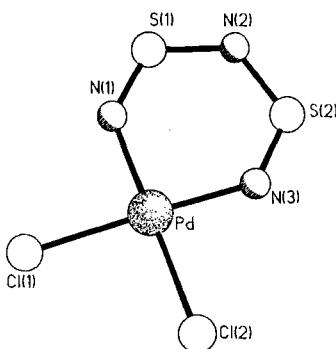


C. Garot, G. Etemad-Moghadam,  
J.-P. Declercq, A. Dubourg, M. Koenig\*

*Angew. Chem.* **1992, 104,** 619...620

Ringerweiterung eines 1,2-Diphosphaspiropentans – Bildung eines Diphosphamethylenycyclobutans und eines 1,4-Diphosphanorbornadiens

**Ein neuartiges S-N-Abstandsmuster** liegt im Anion von  $(\text{PPh}_4)[\text{PdCl}_2(\text{S}_2\text{N}_3)]$  (Strukturbild rechts) vor, das durch Reaktion des explosiven  $\text{S}_5\text{N}_6$  mit  $(\text{PPh}_4)_2[\text{Pd}_2\text{Cl}_6]$  hergestellt werden kann. Die Bindungslängen von den S-Atomen zum Brücken-N-Atom betragen im Durchschnitt  $1.604 \text{ \AA}$  und zu den am Metall koordinierten N-Atomen  $1.486 \text{ \AA}$ , womit letztere zu den kürzesten bisher bekannten in M-S-N-Ringen gehören.

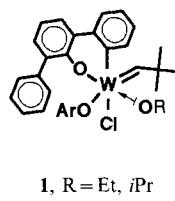


P. F. Kelly, A. M. Z. Slawin,  
D. J. Williams, J. D. Woollins\*

*Angew. Chem.* **1992, 104,** 620...622

Die erste Reaktion mit  $\text{S}_5\text{N}_6$ ; Struktur eines Komplexes mit einem  $\text{S}_2\text{N}_3^-$ -Liganden

**Die intramolekulare C-H-Aktivierung** eines Diphenylphenoxy-Liganden durch ein elektrophiles W<sup>VI</sup>-Zentrum ist der entscheidende Schritt bei der Synthese des extrem aktiven, stereoselektiven Metathesekatalysators **1** aus  $[\text{WCl}_3(\text{CCMe}_3)(\text{dme})]$  oder  $[\text{WCl}_4(\text{O}-2,6-\text{C}_6\text{H}_3\text{Ph}_2)_2]$ . Ohne weitere Zusätze katalysiert **1** z.B. die Metathese von Ölsäureethylester, wobei in einer Stunde bei  $25^\circ\text{C}$  500 mol Substrat pro mol **1** umgesetzt werden.

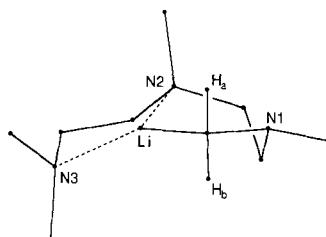


J.-L. Couturier, C. Paillet, M. Leconte,  
J.-M. Basset\*, K. Weiss

*Angew. Chem.* **1992, 104,** 622...624

Ein cyclometallierter Aryloxy(chloro)neopentylidenwolfram-Komplex, ein hochaktiver, stereoselektiver Katalysator für die Metathese von *cis*- und *trans*-2-Penten, Norbornen, 1-Methylnorbornen und Öl-säureethylester

**NMR-Studien und MNDO-Rechnungen zeigen**, daß die Titelverbindung in Lösung in Form zweier monomerer Spezies vorliegt bzw. zwei stabilste Strukturen bildet (eine der Strukturen zeigt das Bild rechts), in denen N2 und N3 erwartungsgemäß an das Li-Atom koordiniert sind, N1 aber nur in schwacher Wechselwirkung mit diesem steht.

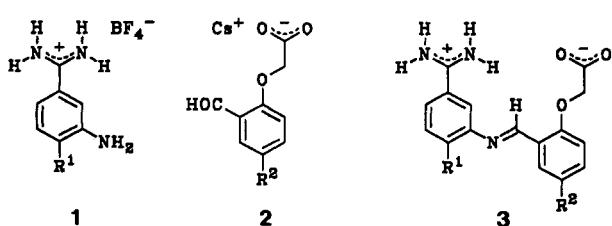


G. W. Klumpp\*, H. Luitjes, M. Schakel,  
F. J. J. de Kanter, R. F. Schmitz,  
N. J. R. van Eikema Hommes

*Angew. Chem.* **1992, 104,** 624...626

N-Lithiomethyl-*N,N',N'',N'''*-tetramethyl-diethylenetriamin: erste Alkylolithiumverbindung, die in Kohlenwasserstoffen monomer ist

**Für die Realisierbarkeit exponentieller Autokatalyse** bei selbstreplizierenden chemischen Minimalsystemen liefert die Synthese von **3** aus **1** und **2** erste Hinweise: **3** wird um so rascher gebildet, je größer seine Anfangskonzentration in der Reaktionsmischung ist. Die Anile **3** sind selbstkomplementär und beschleunigen ihre Synthese um den Faktor  $16 \text{ M}^{-1/2}$  bis  $370 \text{ M}^{-1}$ .  $\text{R}^1 = \text{Me}, \text{tBu}; \text{R}^2 = \text{H}, \text{NO}_2$ .

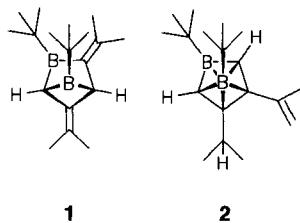


A. Terfort, G. von Kiedrowski\*

*Angew. Chem.* **1992, 104,** 626...628

Selbstreplikation bei der Kondensation von 3-Aminobenzamidinen mit 2-Formylphenoxyessigsäuren

**Über eine Gerüstumlagerung und die Wanderung eines Wasserstoffatoms** erfolgt die Bildung des Carborans **2** aus dem überbrückten Boretan **1**. Die Kristallstrukturanalyse zeigt, daß der Vierring in **1** stark gefaltet ist. Dies deutet auf eine 1,3-transanulare Wechselwirkung zwischen dem freien p-Orbital am B-Atom und der exocyclischen Doppelbindung am C-Atom hin. Sowohl die Bildung von **1** aus dem nicht isolierbaren Dimer (*t*BuB-CH=C=CMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> als auch die Umlagerung zu **2** sind neu.

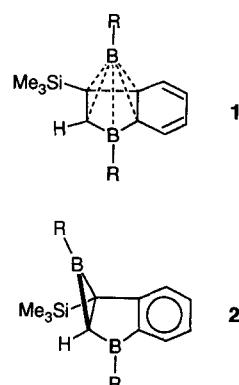


M. Enders, H. Pritzkow, W. Siebert\*

Angew. Chem. 1992, 104, 628...629

Bildung eines 2,5-Diborabicyclo[2.1.1]hexan-Derivats und dessen Umwandlung in ein Tetracarbahexaboran

**Das Carboran **1** und das Organoboran **2**** stehen in Lösung miteinander im Gleichgewicht, wie aus der Temperaturabhängigkeit der Lage der <sup>11</sup>B- und <sup>13</sup>C-NMR-Signale von **1** (R = *t*Bu oder Mesityl) folgt. Eine Abschätzung der thermodynamischen Parameter zeigt, daß die Energiedifferenz zwischen **1** und **2** (1–2 kcal mol<sup>-1</sup>) erheblich kleiner ist als bei den Stammverbindungen ohne an kondensierten Benzolring (37.5 kcal mol<sup>-1</sup>), was mit der Aufhebung der zweidimensionalen Aromatizität beim Übergang von **2** nach **1** erklärt werden kann.

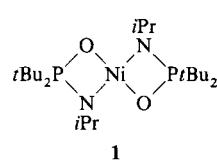


H. Michel, D. Steiner, S. Woćadlo, J. Allwohn, N. Stamatis, W. Massa, A. Berndt\*

Angew. Chem. 1992, 104, 629...632

Gleichgewichte zwischen nichtklassischen und klassischen Borverbindungen, Konkurrenz zwischen Aromatizität in zwei und drei Dimensionen

**Entgegen bisheriger Erfahrung in der Ni<sup>II</sup>-Komplexchemie** ist Planarität nicht unbedingt mit Diamagnetismus verbunden. Nach einer Röntgenstrukturanalyse ist das Ni<sup>II</sup>-Zentrum im Titelkomplex **1** exakt planar koordiniert. Dennoch zeigt **1** im festen *und* im gelösten Zustand Curie-Weiss-Verhalten und hat ein magnetisches Moment, wie man es bei tetradrischen Ni<sup>II</sup>-Komplexen findet.

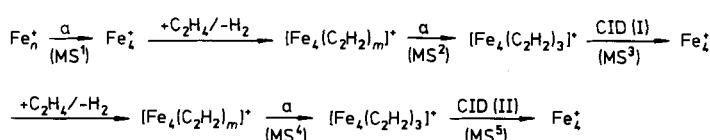


T. Frömmel, W. Peters, H. Wunderlich, W. Kuchen\*

Angew. Chem. 1992, 104, 632...633

Bis(*P,P*-di-*tert*-butylphosphinsäure-*N*-isopropylamidato-*N,O*)nickel(II), ein paramagnetischer planarer Komplex

**Durch ein Experiment mit fünf massenspektrometrischen Schritten (MS<sup>5</sup>)** in einem Massenspektrometer mit Ionenspeicherung läßt sich zeigen, daß das nackte Metallcluster-Ion Fe<sub>n</sub><sup>+</sup> in der Gasphase als katalytisches Zentrum mehrmals nacheinander aus den kleineren Einheiten Ethen eine C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>-Einheit, wahrscheinlich Benzol, aufbaut. Das komplexe MS<sup>5</sup>-Experiment ist unten skizziert. CID = Stoßdesaktivierung, a = Isolierung, m = 1–3.

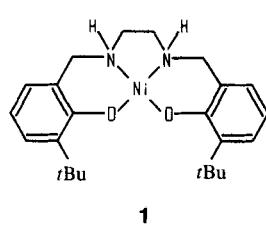


P. Schnabel, K. G. Weil, M. P. Irion\*

Angew. Chem. 1992, 104, 633...635

Nachweis der katalytischen Aktivität eines nackten Metallclusters in der Gasphase

**Durch oxidative Dehydrierung von nur einer C-N-Bindung** im [Ni(tetrahydrosalen)]-Komplex **1** entsteht überraschenderweise der entsprechende [Ni(dihydrosalen)]-Komplex. Diese Reaktion ist somit eines der seltenen Beispiele für eine Sauerstoffaktivierung durch Ni-Komplexe. Das Ni-Atom in **1** ist nahezu quadratisch-planar koordiniert, die Benzolringe sind bezüglich der NiO<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-Ebene leicht nach oben bzw. unten abgewinkelt.

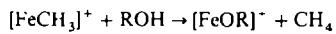


A. Böttcher, H. Elias\*, L. Müller, H. Paulus

Angew. Chem. 1992, 104, 635...637

Sauerstoffaktivierung an Nickel(II)-tetrahydrosalen-Komplexen unter Bildung von Nickel(II)-dihydrosalen-Komplexen

**Auch kationische Komplexfragmente später Übergangsmetalle können O-H-Bindungen aktivieren, wie Untersuchungen zur Reaktion (a) ( $R = H, CH_3$ ) zeigen, bei der Isotopeneffekte  $k_H/k_D$  größer 15 beobachtet wurden. Diese Umsetzung verläuft wahrscheinlich als oxidative Addition, wobei sich im ersten Schritt die dipolaren  $H_2O$ - oder  $CH_3OH$ -Moleküle an das  $[FeCH_3]^+$ -Fragment anlagern und im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt das H-Atom der ROH-Gruppe auf das Fe-Atom übertragen wird.**



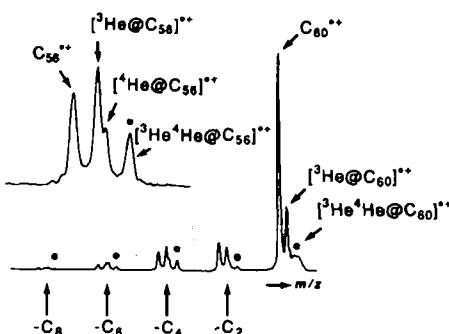
O. Blum, D. Stöckigt, D. Schröder, H. Schwarz\*

Angew. Chem. 1992, 104, 637...639

O-H-Bindungsaktivierung bei Wasser und Methanol durch  $[FeCH_3]^+$

(a)

**In einem Multi-Kollisionsexperiment**, bei dem die einzelnen Kollisionsschritte räumlich und zeitlich getrennt sind, lassen sich zwei Heliumatome in  $C_60^+$  einbauen. Das Experiment ermöglicht die Herstellung von  $[^4He@C_{60}]^+$  und  $[^3He^4He@C_{60}]^+$  und eröffnet damit einen Weg zum Aufbau gemischter endohedraaler Komplexe der allgemeinen Struktur  $AB@C_x$ .

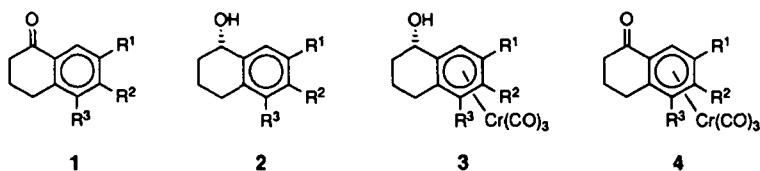


T. Weiske, H. Schwarz\*

Angew. Chem. 1992, 104, 639...640

Sequentieller Einbau von  $^3He$  und  $^4He$  in  $C_60^+$

**Eine dreistufige Reaktionssequenz** – enantioselektiv katalysierte Reduktion (**1 → 2**), diastereoselektive Komplexierung (**2 → 3**) und Reoxidation (**3 → 4**) – ermöglicht die effiziente Überführung von achiralen 1-Tetralonderivaten **1** in die entsprechenden chiralen, nichtracemischen  $\eta^6$ -Tricarbonylchromkomplexe. Die so in wählbarer und gesicherter absoluter Konfiguration mit 85–94% ee zugänglichen Komplexe sind wertvolle Bausteine für die Synthese biologisch aktiver Verbindungen ( $R^1 - R^3 = H, OMe$ ).

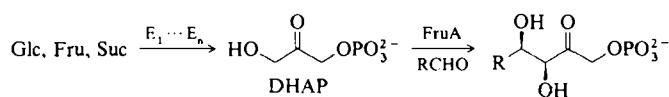


H.-G. Schmalz\*, B. Millies, J. W. Bats, G. Dürner

Angew. Chem. 1992, 104, 640...643

Diastereoselektive Komplexierung vorübergehend chiral modifizierter Liganden: enantioselektive Herstellung und Konfigurationszuordnung synthetisch wertvoller  $\eta^6$ -Tricarbonylchrom-1-tetralonderivate

**Die nachwachsenden Rohstoffe Glucose, Fructose und Sucrose** werden mit multi-enzymatischen Reaktionskaskaden in vitro als Dihydroxyacetophosphat-(DHAP)-Quellen für asymmetrische Aldoladditionen mit der Kaninchenmuskel-Aldolase (FruA) nutzbar gemacht. Durch hoch diastereoselektive Umsetzungen mit Aldehyden werden so eine Reihe von ungewöhnlichen alkylierten, spiroanellierten und verzweigtkettigen Sacchariden effizient zugänglich (E = Enzym).

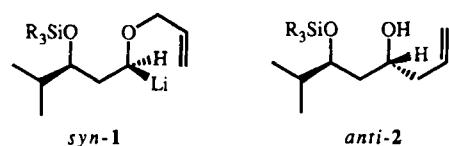


W.-D. Fessner\*, C. Walter

Angew. Chem. 1992, 104, 643...645

„Künstliche Metabolismen“ zur asymmetrischen Eintopsynthese verzweigter Saccharide

**Aus dem racemischen  $\alpha$ -Lithioether *syn*-1**, durch Zinn/Lithium-Austausch aus dem entsprechenden  $\alpha$ -(Tributylstannyl)ether erhältlich, entsteht in THF bei  $-78^\circ C$  in einer stereoselektiven [2,3]-Wittig-Umlagerung der konfigurativ einheitliche Homoallylalkohol *anti*-2. Der zu *syn*-1 diastereomere  $\alpha$ -Lithioether lagert ebenso stereoselektiv zum Diastereomer von *anti*-2 um. Diese Umlagerungen sind also stereospezifisch und verlaufen unter Inversion der Konfiguration am Carbanion-Kohlenstoffatom.

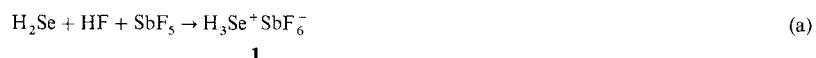


R. Hoffmann, R. Brückner\*

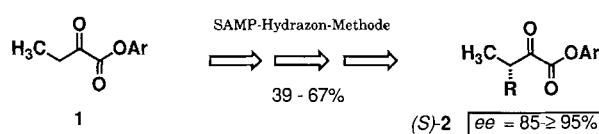
Angew. Chem. 1992, 104, 646...648

[2,3]-Wittig-Umlagerungen von nichtkonjugierten sekundären  $\alpha$ -Lithioethern: Nachweis von Stereospezifität und Umkehr der Konfiguration am Carbanion-C-Atom

**Bei  $-78^{\circ}\text{C}$  in der Supersäure HF/SbF<sub>5</sub>** gelingt die Protonierung von Selenwas-  
serstoff zum Kation des Selenoniumsalzes **1** [Gl. (a)], das nur als Feststoff  
unterhalb  $-60^{\circ}\text{C}$  stabil ist. H<sub>3</sub>Se<sup>+</sup> ist das letzte noch präparativ zugängliche  
Onium-Ion in der Reihe H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, H<sub>3</sub>S<sup>+</sup>, H<sub>3</sub>Se<sup>+</sup>: H<sub>2</sub>Te zerfällt in HF/SbF<sub>5</sub> bei  
 $-78^{\circ}\text{C}$  spontan in die Elemente.



**Eine enzymmimetische Übertragung der homologen Pyruvat-Einheit 1 auf Elektrophile**, z.B. Alkylhalogenide, ermöglicht die SAMP/RAMP-Hydrazonmethode. Mit ihr sind 3-substituierte 2-Ketoester (*S*)- oder (*R*)-2 in hohen Enantiomerenüberschüssen erhältlich.



R. Minkwitz\*, A. Kornath, W. Sawodny

*Angew. Chem.* 1992, **104**, 648...649

### Selenoniumhexafluoroantimonat, H<sub>3</sub>Se<sup>+</sup>SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>

D. Enders\*, H. Dyker, G. Raabe

Angew. Chem. 1992, 104, 649–651

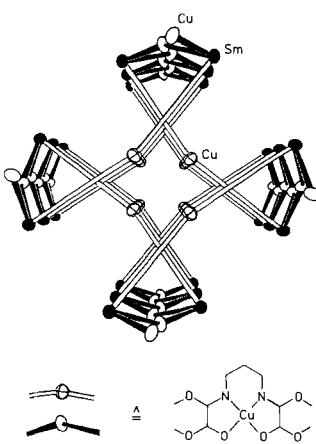
## Enantioselektive Synthese 3-substituierter 2-Ketoester

**Nichtplanare Radikalzentren im Übergangszustand** sind die Ursache dafür, daß Benzyl und *para*-substituierte Benzylradikale, wie ESR-spektroskopisch gezeigt wurde, nur sehr langsam an mono- und 1,1-disubstituierte Alkene addieren; dies folgt unter anderem daraus, daß die *para*-Substituenten keinen signifikanten Einfluß auf die Geschwindigkeit der Addition haben. Diese Befunde sind in Einklang mit für die Addition einfacher Alkyrradikale an Alkene berechneten Strukturen.

**Bei der Cokondensation von Pd-Atomen, SiO und Argon auf einer Helium-gekühlten Kupferfläche bildet sich [PdSiO]. Das IR-Spektrum und quantenchemische Rechnungen weisen auf eine lineare Struktur hin, wobei das Si-Atom direkt ans Metall koordiniert ist. ( $\tilde{\nu}(\text{PdSiO}) = 1246.3$ ,  $\tilde{\nu}(\text{PdSi}) = 375 \text{ cm}^{-1}$ ). Die Bindungsverhältnisse der Pd-SiO-Bindung lassen sich dabei mit denjenigen in Metallcarbonylen vergleichen.**

**Die Substratspezifität von Enzymen** ist bei geringer katalytischer Aktivität viel breiter, als bisher angenommen worden war. Dieser Befund – Resultat von Studien zum biochemischen Abbau von Cyanamid und Dicyandiamid – trägt auch zur Beantwortung der Frage bei, wie Chemikalien, die nicht in der Natur vorkommen, abgebaut werden, wenn sie – absichtlich oder unabsichtlich – in die Umwelt gelangt sind. Da in natürlichen Ökosystemen die Zeit zum Abbau solcher Substanzen im Vergleich zu der bei Laborversuchen relativ lang ist, können auch langsame enzymatische Reaktionen, z.B. die Urease-katalysierte Hydrolyse von Cyanamid, dessen Calciumsalz noch immer als Dünger (Kalk-stickstoff) Verwendung findet, zum Abbau toxischer Chemikalien beitragen.

**Sowohl strukturell als auch vom magnetischen Verhalten her** sind die hier vorgestellten Verbindungen mit der allgemeinen Formel  $M_2[\{CuL\}_3]$  ( $M =$ Seltenerdmetall von La bis Gd, CuL siehe rechts unten) sehr ungewöhnlich. Sie enthalten, wie für  $M = Sm$  gezeigt, ein röhrenförmiges Strukturmotiv; das  $Nd^{III}$ -Derivat hat einen diamagnetischen Grundzustand, während im  $Gd^{III}$ -Derivat alle lokalen Spins dazu tendieren, sich parallel auszurichten – Befunde also, die diese Verbindungen auch als neuartige Werkstoffe interessant machen.



K. Héberger, M. Walbinder, H. Fischer\*

Angew. Chem. 1992, 104, 651–653

## Die Addition von Benzylradikalen an Alkene: Zur Rolle von Radikaldeformierungen im Übergangszustand

T. Mehner, R. Köppe, H. Schnöckel\*

*Angew. Chem.* 1992, 104, 653...655

## IR-spektroskopischer Nachweis von [PdSiO]

L. M. Estermaier\*, A. H. Sieber,  
F. Lottspeich, D. H. M. Matern,  
G. R. Hartmann†

Angew. Chem. 1992, 104, 655...658

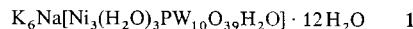
## Biochemischer Abbau von Cyanamid und Dicyandiamid

O. Guillou, R. L. Oushoorn, O. Kahn\*,  
K. Boubekeur, P. Batail\*

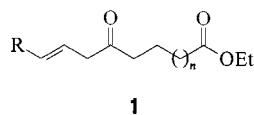
Angew. Chem. 1992, 104, 658...660

Eindimensionale  $M^{III}Cu^{II}$ -Verbindungen mit einem präzedenzlosen, röhrenartigen Strukturmotiv ( $M$  = Seltenerdmetall)

**Zwischen  $[PW_9O_{34}]$ - und  $[WO_6]$ -Einheiten** sind in dem Salz 1 die  $Ni_3^{II}$ -Cluster – magnetisch isoliert – eingebaut. Innerhalb des ein gleichseitiges Dreieck bilden den  $Ni_3^{II}$ -Clusters finden ferromagnetische Austauschwechselwirkungen statt. Nach magnetischen Messungen nimmt  $\mu_{eff}$  mit abnehmender Temperatur bis zu einem Wert von  $8.1 \mu_B \text{ mol}^{-1}$  bei 5 K zu, was für einen Spin-Grundzustand von  $S = 3$  spricht.

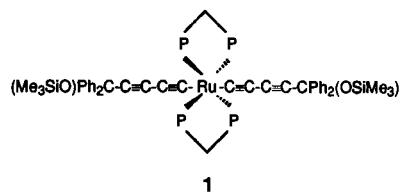


**Im Eintopfverfahren und in guten Ausbeuten** sind hochfunktionalisierte,  $\beta, \gamma$ -ungesättigte Ketone 1 ( $n = 1, 2$ ; R beispielsweise = H, Ph) aus einem Allylbenzoat, CO,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Zinkioestern sowie katalytischen Mengen  $[Pd(PPh_3)_4]$  zugänglich. Diese Umwandlung von CO in eine Carbonylgruppe zeigt, daß für zinkorganische Verbindungen noch immer neuartige Anwendungen in der organischen Synthese gefunden werden können.

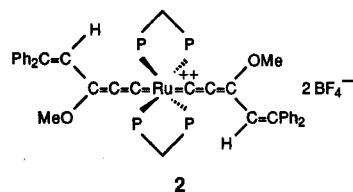


1

**Zwei trans-ständige Diinyl-Liganden** liegen im Ruthenium-Komplex 1 vor, der aus  $cis$ -[RuCl<sub>2</sub>(dppm)<sub>2</sub>] (dppm = Bis(diphenylphosphino)methan) und der entsprechenden zinnorganischen Verbindung unter  $Bu_3SnCl$ -Abspaltung hergestellt werden kann. Wird 1 mit  $HBF_4 \cdot Et_2O$  in Methanol umgesetzt, entsteht das Salz 2, in dessen Dikation erstmals eine Bis(allenylienen)metall-Einheit vorliegt. Solche Komplexe interessieren nicht zuletzt aufgrund zu erwartender ungewöhnlicher physikalischer Eigenschaften. P<sub>2</sub>P = dppm



1



2

**Fünf Gramm einer C<sub>60</sub>/C<sub>70</sub>-Mischung** können innerhalb von 24 Stunden durch Gelpermeationschromatographie an Polystyrol-Gel getrennt werden. Die mobile Phase kann vollständig zurückgewonnen werden, und eine Übertragung dieser Methode auf größere Maßstäbe ist durch simple Vergrößerung des Säulenendurchmessers möglich.

C. J. Gómez-García, E. Coronado\*, L. Ouahab

Angew. Chem. 1992, 104, 660...662

Ein neuartiges Polyoxowolframat mit einem *triangulo*- $Ni_3^{II}$ -Cluster mit ferromagnetischen Austauschwechselwirkungen und einem  $S=3$ -Grundzustand

Y. Tamaru\*, K. Yasui, H. Takanabe, S. Tanaka, K. Fugami

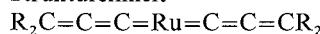
Angew. Chem. 1992, 104, 662...664

Palladium(0)-katalysierte Dreikomponenten-Kupplungsreaktion mit Benzoësäure-allylester, Kohlenmonoxid und Zinkiocarbonsäureestern

N. Pirio, D. Touchard, P. H. Dixneuf\*, M. Fettouhi, L. Ouahab

Angew. Chem. 1992, 104, 664...666

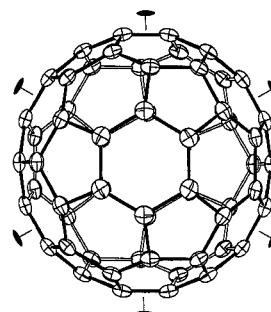
Metallocumulene: Aktivierung von Diinen und Zugang zu einem neuartigen Bis(alkenylallenyliden)ruthenium-Komplex mit der Struktureinheit



A. Gügel, M. Becker, D. Hammel, L. Mindach, J. Räder, T. Simon, M. Wagner, K. Müllen\*

Angew. Chem. 1992, 104, 666...667

Präparative Trennung von C<sub>60</sub> und C<sub>70</sub> an Polystyrol-Gel



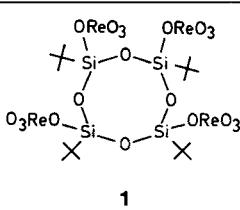
**Die Kristallstruktur von Buckminsterfulleren** C<sub>60</sub> (Strukturbild rechts) unterhalb 249 K ist fehlgeordnet. Die Besetzungswahrscheinlichkeiten der zwei Orientierungen der Moleküle sind temperaturabhängig mit  $\Delta H = 1.06(5)$  kJ mol<sup>-1</sup> und  $\Delta S = 0.0(4) JK^{-1} mol^{-1}$ . Die intermolekularen Kontakte sind, in Einklang mit der kleinen Energiedifferenz, für beide Orientierungen sehr ähnlich. Die C-C-Bindungs-längen betragen 1.450(3) und 1.387(3) Å.

H.-B. Bürgi, E. Blanc, D. Schwarzenbach\*, S. Liu, Y.-J. Lu, M. M. Kappes, J. A. Ibers

Angew. Chem. 1992, 104, 667...669

Die Struktur von C<sub>60</sub>: Orientierungsfehlordnung in der Tieftemperaturmodifikation von C<sub>60</sub>

**Vier an Si-Atomen verankerte ReO<sub>4</sub>-Einheiten** liegen im löslichen metallhaltigen Siloxan 1 vor, das aus dem Silanol *t*BuSi(OH)<sub>3</sub> und Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub> zugänglich ist. Das kondensationsstabile *t*BuSi(OH)<sub>3</sub> kann durch Hydrolyse von *t*BuSiCl<sub>3</sub> in hohen Ausbeuten hergestellt werden. Verbindungen wie 1 interessieren als Modellsubstanzen für katalytisch aktive, Übergangsmetallocid-haltige Silicaträger.



1

N. Winkhofer, H. W. Roesky\*, M. Noltemeyer, W. T. Robinson

Angew. Chem. 1992, 104, 670...671

[*t*BuSiO(ReO<sub>4</sub>)]<sub>4</sub>, eine Modellverbindung für Metallocide auf Silicatoberflächen – Synthese aus dem stabilen Triol *t*BuSi(OH)<sub>3</sub> und Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

\* Korrespondenzautor

## Neue Bücher

<b>Host-Guest Molecular Interactions. From Chemistry to Biology</b> R. I. Zalewski, T. M. Krygowski, J. Shorter	M. Göbel <i>Angew. Chem.</i> 1992, 104, 672
<b>Similarity Models in Organic Chemistry, Biochemistry and Related Fields</b> M. Senechal	D. H. Rouvray <i>Angew. Chem.</i> 1992, 104, 672
<b>Crystalline Symmetries. An Informal Mathematical Introduction</b> J. M. McBride	J. M. McBride <i>Angew. Chem.</i> 1992, 104, 673

Autorenregister und Konkordanz A-149

Neue Geräte A-150

Bezugsquellen A-169

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

## Angewandten-Preis 1992

Dr. Alois Fürstner, Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Graz, wurde für die Präsentation seines Vortrages „Metallhochaktivierung – Grundlagen und Anwendungen in der organischen Synthese“ anlässlich der Chemiedozententagung 1992 in Heidelberg mit dem Preis der Zeitschrift *Angewandte Chemie* ausgezeichnet. Alois Fürstner, geboren 1962 in Bruck, Österreich, studierte von 1980–1985 Chemie in Graz, promovierte 1987 bei Hans Weidmann und arbeitet nach Forschungsaufenthalten in Darmstadt und Genf seit 1991 an seiner Habilitation. Seine Interessensgebiete sind unter anderem Carbanionenchemie, metallinduzierte Reaktionen, homogene Katalyse und Naturstoffchemie.



# 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@DHDURZ2 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 23 28  
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.