

ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

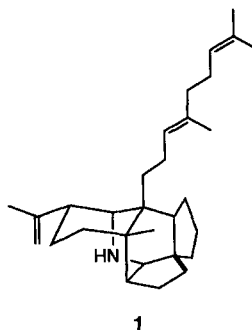
104 (1992) 6

Das Titelbild zeigt die Übergangsstrukturen von sechs pericyclischen Reaktionen, wie sie quantenchemische ab-initio-Rechnungen ergeben haben, über die K. N. Houk et al. auf den Seiten 711 ff. berichten. Diesen Reaktionen gemeinsam sind Bindungsänderungen, an denen sechs Elektronen beteiligt sind. Zu ihnen gehören für die präparative Organische Chemie so wichtige Reaktionen wie die sigmatropen Umlagerungen, die electrocyclischen sowie die Alder-En- und Diels-Alder-Reaktionen. Es ist erstaunlich, welche überraschenden Gemeinsamkeiten dieser sehr unterschiedlichen Reaktionen, aber auch welche große Vielfalt an Übergangsstrukturen die Rechnungen lieferten – gut ein Vierteljahrhundert nach der Formulierung der Woodward-Hoffmann-Regeln. Ohne diese wäre die Organische Chemie nicht so fruchtbar gewesen, wie sie es war; eine Ausnahme von dem Prinzip „keine Köpfe auf dem Titelbild“ ist da schon mal angezeigt, zumal der legendäre Woodward (rechtes Bild) in diesem Jahr 75 Jahre alt geworden wäre.



Aufsätze

Ein biomimetisch orientierter Syntheseweg zu komplizierten Naturstoffen kann einer mehr konventionellen Vorgehensweise hinsichtlich Effizienz und Eleganz um ein Vielfaches überlegen sein, wie der Autor dieses Übersichtsartikels eindrucksvoll demonstriert. So läßt sich in nur wenigen Stufen Protodaphniphyllin **1**, die vermutete Stammverbindung von *Daphniphyllum*-Alkaloiden, herstellen. Der Aufbau des pentacyclischen Gerüsts von **1** gelingt dabei in einem einzigen Reaktionsschritt aus einem acyclischen Dialdehyd.

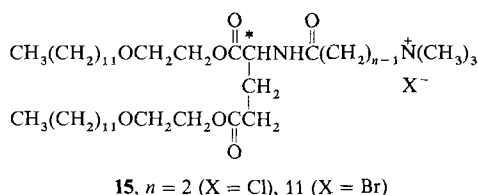


C. H. Heathcock *

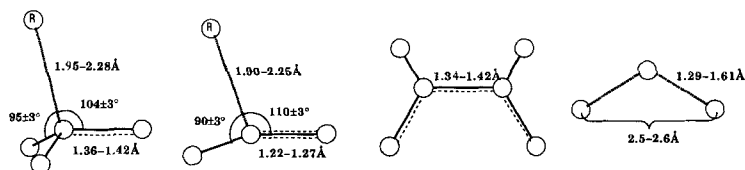
Angew. Chem. **1992**, *104*, 675... 691

Die faszinierenden Alkaloide aus
Yuzuriha

Strukturvariabilität und Einfachheit des Moleküldesigns sind zwei Merkmale synthetischer doppelschichtbildender Amphiphile, die diese unter anderem attraktiv für den Aufbau von Doppelschichtmembranen als Modell und zum Ersatz biologischer Membranen sowie für Substrateinfang und Reaktionslenkung machen. In dieser Übersicht werden die große Bandbreite amphiphiler Verbindungen mit dem Schwerpunkt auf ein-, zwei- (z.B. **1**), drei- und vierkettigen Ammoniumverbindungen vorgestellt und ihre Aggregatcharakteristika besprochen. Im Mittelpunkt steht dabei das Erkennen von Zusammenhängen zwischen Molekülstruktur und Aggregatform, um gezielt Verbindungen mit vorgegebenen Aggregateneigenschaften herstellen zu können.



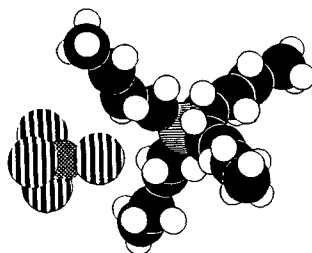
Eine Quantifizierung der Woodward-Hoffmann-Regeln für pericyclische Reaktionen ist ein Ziel der hier beschriebenen ab-initio-Studien. Sie ergaben einige bemerkenswert konstante Merkmale für die Übergangsstrukturen (siehe unten) sowie einen deutlichen Unterschied, was den Substituenteneinfluss auf die Struktur betrifft, zwischen Reaktionen, die nur konzertiert ablaufen können, und solchen, bei denen ein konzertierter und ein diradikalischer Mechanismus energetisch ähnlich sind.



Highlights

Enantioselektive Ketonreduktionen, Allyladditionen und Diels-Alder-Reaktionen sind nur einige der Umsetzungen, die durch (zum Teil in situ hergestellte) chirale Oxazaborolidine und Dioxaborolidine katalysiert werden. Eine weitere Anwendung wird von Bringmann und Hartung auf S. 782 vorgestellt. Sie nutzen Addukte aus Oxazaborolidinen und BH_3 zur atrop-enantioselektiven Ringöffnung von Lactonen, um so auch als chirale Hilfsstoffe immer wichtiger werdende rotationsgehinderte Biaryle zu erhalten.

Ionenpaare, deren van-der-Waals-Volumen kleiner ist als die Summe der Volumina der einzelnen Ionen, wurden vor kurzem entdeckt. Das Bild rechts zeigt eines dieser durchdrungenen Ionenpaare. In diesem Fall dringt ein BF_4^- -Ion in die leeren Räume zwischen den Alkylketten eines Tetrabutylammonium-Ions ein. NMR-spektroskopisch ist es inzwischen möglich, die Strukturen und Wechselwirkungen derartiger Ionenpaare in Lösung zu untersuchen und aufzuklären.



T. Kunitake*

Angew. Chem. **1992**, 104, **692**... 710

Synthetische Doppelschichtmembranen: Molekül-Design, Selbstorganisation und Anwendungen

K. N. Houk*, Y. Li, J. D. Evanseck

Angew. Chem. **1992**, 104, **711**... 739

Übergangsstrukturen in pericyclischen Reaktionen von Kohlenwasserstoffen

B. B. Lohray*, V. Bhushan

Angew. Chem. **1992**, 104, **740**... 741

Oxazaborolidine und Dioxaborolidine in der enantioselektiven Katalyse

G. Boche*

Angew. Chem. **1992**, 104, **742**... 743

Durchdrungene Ionenpaare: ein neuer Typ von Ionenpaaren

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.

„Vom sechseckigen Schnee“ lautet der Titel einer kleinen Schrift von Johannes Kepler aus dem Jahre 1611, in der erstmals eine Anordnung von Kugeln beschrieben wird, die im heutigen Sprachgebrauch kubisch-dichteste Kugelpackung genannt wird. Diese Bezeichnungsweise basiert auf der Intuition ganzer Generationen von Chemikern, Physikern und Kristallographen; ein strenger mathematischer Beweis, daß mit dieser Packung tatsächlich die maximale Raumerfüllung erreicht wird, wurde nun im Jahre 1991 durch W. Y. Hsiang geliefert. Zentraler Punkt seiner Beweisführung sind die Wirkungsbereiche der Kugeln, die durch einhüllende Polyeder beschrieben werden können und die den Raum lückenlos füllen müssen.

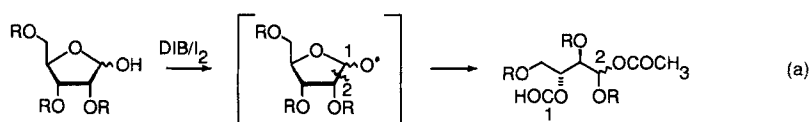
U. Müller*

Angew. Chem. 1992, 104, 744...745

Sind Kugelpackungen mit größerer Dichte als bei den dichtesten Kugelpackungen möglich? Wie viele dichteste Kugelpackungen gibt es?

Zuschriften

Die Spaltung der C1-C2-Bindung in Kohlenhydraten gelingt durch Umsetzung mit (Diacetoxyiod)benzol (DIB) in Gegenwart von Iod über das entsprechende Alkoxyradikal [Gl. (a)]. Der Reaktionsverlauf ist unter anderem unabhängig von den Schutzgruppen R, der Ringgröße und der Konfiguration an C2 der eingesetzten Substrate. Die Spaltungsprodukte sind wertvolle chirale Synthesebausteine.

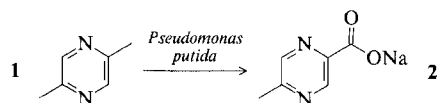


P. de Armas, C. G. Francisco, E. Suárez*

Angew. Chem. 1992, 104, 746...748

Reagentien mit hypervalentem Iod: Herstellung chiraler Synthesebausteine durch Fragmentierung anomerer Kohlenhydrat-Alkoxyradikale

Heteroarene wie Pyrrol, Pyrazol, Furan, Thiophen, Thiazol, Pyridin und Pyrazin, die mit einer oder mehreren Methylgruppen substituiert sind, konnten bakteriell durch den Wildtypstamm *Pseudomonas putida* ATCC 33015, der auf *para*-Xylol gezüchtet wurde, zur entsprechenden Monocarbonsäure oxidiert werden. Innerhalb von 50 h wurden im 20 L-Maßstab aus 2,5-Dimethylpyrazin 120 g L⁻¹ 5-Methylpyrazin-2-carbonsäure (als Natriumsalz 2) in quantitativer Ausbeute hergestellt.

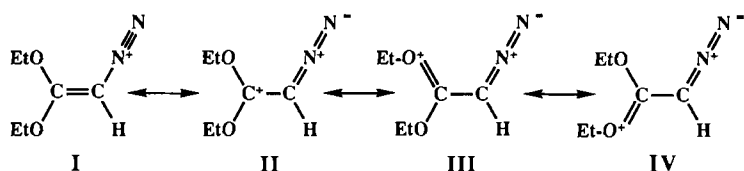


A. Kiener*

Angew. Chem. 1992, 104, 748...749

Enzymatische Oxidation von Methylgruppen an Heteroarenen: eine vielseitige Methode zur Herstellung heteroaromatischer Carbonsäuren

Auf beträchtliche Beiträge der O-stabilisierten mesomeren Grenzstrukturen III und IV ist wahrscheinlich die hohe Stabilität des Kations der Titelverbindung und verwandter Systeme zurückzuführen. Dies legen Vergleiche der erstmals experimentell bestimmten Bindungslängen und -winkel mit den Ergebnissen von ab-initio-Studien nahe. Die Titelverbindung ist durch Alkylierung von Diazoessigester mit Triethyloxonium-hexachloroantimonat erhältlich.

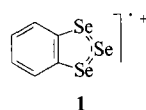


R. Glaser*, G. S. Chen, C. L. Barnes

Angew. Chem. 1992, 104, 749...752

Ursache der Stabilisierung von Vinyl-diazonium-Ionen durch β -Substitution; erste Kristallstrukturanalyse einer aliphatischen Diazoniumverbindung: β,β -Diethoxy-ethendiazonium-hexachloroantimonat

Ein stabiles 7- π -Elektronensystem liegt im Radikalkation **1** vor, das beispielsweise durch Umsetzung von 1,2-Phenylbis(selenmonochlorid) mit grauem Selen in hohen Ausbeuten als 1-Cl erhalten werden kann. Durch Anionenaustausch ist 1-SO₃CF₃ zugänglich, das im Festkörper Dimere aus auf Deckung stehenden Ringen **1** enthält. Kation-Anion-Wechselwirkungen tragen zur Verminderung der Coulomb-Abstoßung der Kationen bei.

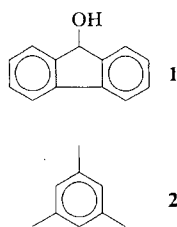


G. Wolmershäuser*, G. Heckmann

Angew. Chem. 1992, 104, 752...753

Benzo-1,2,3-triselenolium-trifluormethansulfonat – ein C₂Se₃-Radikalkationensalz mit ungewöhnlicher Festkörperstruktur

In einem Experiment *beide* Typen kationischer Intermediate einer elektrophilen aromatischen Substitution direkt nachzuweisen, dies gelang bei der Laserblitzphotolyse von 9-Fluorenol **1** in Gegenwart von Arenen wie Mesitylen **2**. Obgleich die Reaktionen sehr schnell sind, werden die Produkte mit einer Selektivität gebildet, die darauf hindeutet, daß der Übergangszustand der Reaktion intermediären Cyclohexadienyl-Kationen („ σ -Komplexen“) und nicht „ π -Komplexen“ ähnelt.

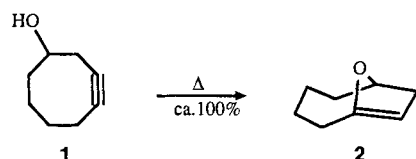


F. Cozens, J. Li, R. A. McClelland*, S. Steenken*

Angew. Chem. **1992**, *104*, **753**...755

Carbokationen vom Cyclohexadienyl-Typ bei der Friedel-Crafts-Alkylierung von Benzolderivaten durch das 9-Fluorenyl-Kation – eine Laserblitzphotolyse-Studie

Die **thermische Cycloalkinol-Oxabicycloalken-Umlagerung** ist ein neuer Zugang zu der bisher kaum bekannten Substanzklasse der Anti-Bredt-Enolether. So entsteht beispielsweise aus **1** oberhalb 180 °C (!) quantitativ der Enolether **2**. Diese Umlagerung ist nicht auf gespannte Cycloalkinole beschränkt.

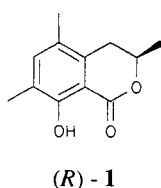


H. Detert, C. Antony-Mayer, H. Meier*

Angew. Chem. **1992**, *104*, **755**...757

Anti-Bredt-Enolether durch transanulare Cyclisierungen von Cycloalkinolen

Die in unseren Gärten häufige Ameise *Lasius niger* markiert ihre Straßen mit dem Isocumarin (*R*)-**1**. Durch Synthese und massenspektrometrische Untersuchungen gelang die Strukturaufklärung für weitere Isocumarine bei verwandten Ameisenarten. Die Substanzen wurden durch Spurfolgetests und Elektroantennogramme auf ihre biologische Aktivität getestet.

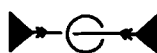


H. J. Bestmann*, F. Kern, D. Schäfer, M. C. Witschel

Angew. Chem. **1992**, *104*, **757**...758

3,4-Dihydroisocumarine, eine neue Klasse von Spurpheromonen bei Ameisen

Die **Komplexierung von Kationen durch lipophile Cyclodextrine** eröffnet interessante präparative Möglichkeiten. Dies ließ sich hier in der ersten Synthese eines [2]-Rotaxans unter Cyclodextrinbeteiligung zeigen: Dabei wird ein einseitig quaternisiertes Bipyridinium-Ion von Heptakis(3-*O*-acetyl-2,6-di-*O*-butyl)- β -cyclodextrin komplexiert und dann auch am zweiten N-Atom quaternisiert. Das massenspektrometrisch und NMR-spektroskopisch eindeutig identifizierte Rotaxan ist rechts schematisch gezeigt.

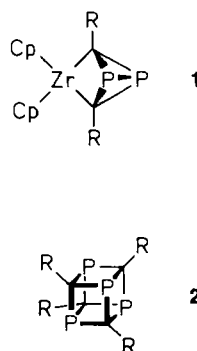


G. Wenz*, E. von der Bey, L. Schmidt

Angew. Chem. **1992**, *104*, **758**...761

Synthese eines lipophilen Cyclodextrin-[2]-Rotaxans

Cp₂Zr-Komplexe des Typs 1 von Phosphaalkin-Dimeren, aus [Cp₂ZrCl₂], RC \equiv P (R = *t*Bu, CMe₂Et, 1-Adamantyl) und *n*BuLi (R = *t*Bu, CMe₂Et, 1-Adamantyl) und *n*BuLi gut zugänglich, sind die Edukte für die Tetraphosphacubane **2**: Mit Hexachlorethan als Halogenierungsreagens bilden sich aus **1** in einem bisher unbekannten Dimerisierungsprozeß unter Eliminierung von [Cp₂ZrCl₂] in recht hohen Ausbeuten die Verbindungen **2** (für R = *t*Bu 50 % Gesamtausbeute).

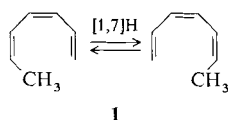


T. Wettling, B. Geissler, R. Schneider, S. Barth, P. Binger, M. Regitz*

Angew. Chem. **1992**, *104*, **761**...762

Eine neue, ergiebige Synthese von Tetraphosphacubanen

Eine experimentelle Bestätigung theoretischer Voraussagen lieferte die Untersuchung der [1,7]-H-Verschiebung in **1**. Kinetikmessungen am Monodeuterium-Analogon ergaben eine Aktivierungsenergie von $87 \pm 3 \text{ kJ mol}^{-1}$ und einen Frequenzfaktor von $1.6 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$. Ein Vergleich dieser Werte mit denen für (Z)-1,3-Pentadien ($152 \text{ bzw. } 2.8 \times 10^{11}$) bestätigt die Voraussage, daß [1,7]-H-Verschiebungen eine geringere Aktivierungsenergie und eine negativere Aktivierungsentropie als [1,5]-H-Verschiebungen haben sollten.

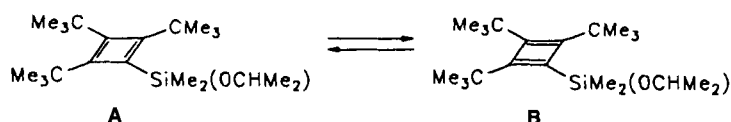


M. E. Gurskii, I. D. Gridnev,
Yu. V. Il'ichev, A. V. Ignatenko,
Yu. N. Bubnov*

Angew. Chem. **1992**, *104*, **762**... 764

Untersuchung der sigmatropen [1,7]-Wasserstoffverschiebung in der Stammverbindung (Z,Z)-1,3,5-Heptatrien und im Monodeuterium-Analogon

Die gegenseitige Umwandlung der beiden Rechteckformen A und B von Tri-*tert*-butyl(isopropoxydimethylsilyl)cyclobutadien verläuft über eine „klassische“ Barriere von $5.8 \pm 0.2 \text{ kcal mol}^{-1}$. Ein Schweratom-Tunneleffekt ist für den Prozeß auszuschließen.

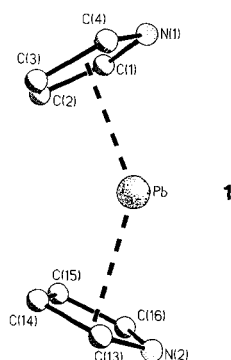


G. Maier*, R. Wolf, H.-O. Kalinowski

Angew. Chem. **1992**, *104*, **764**... 766

Wie hoch ist die Barriere der Valenzisomerisierung von Cyclobutadien?

Bis über 100 °C beständig sind die gelben Kristalle der Titelverbindung **1**, die in guter Ausbeute aus PbCl_2 und dem entsprechenden lithiierten Pyrrol erhalten werden kann. **1** weist die für Metallocene von Elementen der Gruppe 14 charakteristische gewinkelte Struktur auf (Seitenansicht rechts ohne *t*Bu-Substituenten) und liegt, anders als Plumbocen, im Festzustand monomer vor.



N. Kuhn*, G. Henkel, S. Stubenrauch

Angew. Chem. **1992**, *104*, **766**... 768

2,2',5,5'-Tetra-*tert*-butyl-1,1'-diazaplumbocen – eine stabile Azacyclopentadienyl-Verbindung des Bleis

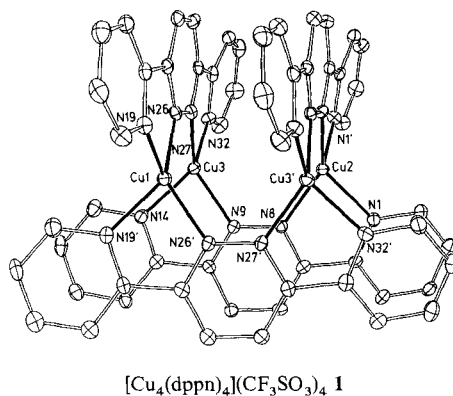
Nicht die Komplexierung des Grund-, sondern die des Übergangszustandes erklärt die dirigierende und aktivierende Wirkung elektronegativer *ortho*-Substituenten bei der Lithiierung aromatischer Verbindungen. So ergeben ab-initio-Rechnungen, daß der Grundzustand eines $\text{C}_6\text{H}_5\text{F-LiH}$ -Komplexes für die *para*-Metallierung (Komplexierung durch den Benzolring) energetisch günstiger ist als der für die *ortho*-Metallierung (Komplexierung durch F), $-12.8 \text{ vs. } -12.4 \text{ kcal mol}^{-1}$, daß sich aber bei den Übergangszuständen das Verhältnis drastisch ändert, $+17.9 \text{ vs. } +6.5 \text{ kcal mol}^{-1}$. Dies ist in Einklang damit, daß experimentell nur die Bildung von *ortho*-Fluorlithiobenzol nachgewiesen wird.

N. J. R. van Eikema Hommes,
P. von R. Schleyer*

Angew. Chem. **1992**, *104*, **768**... 771

„Kinetisch verstärkte Metallierung“ – wie Substituenten die *ortho*-Lithiierung dirigieren

π -Stapel-Wechselwirkungen der quasiparallelen 3,6-Bis(2-pyridyl)pyridazin(dppn)-Liganden bewirken wahrscheinlich die Verzerung der planaren Cu_4 -Einheit in **1** vom Quadrat zur Raute. Jedes Cu-Atom ist dabei tetraedrisch von zwei N-Atomen der Pyridin- und zwei N-Atomen der Pyridazinringe umgeben, wobei die Chelatringe planar sind. Der Abstand zwischen den paarweise angeordneten dppn-Liganden beträgt 3.47 \AA .



M.-T. Youinou*, N. Rahmouni,
J. Fischer, J. A. Osborn

Angew. Chem. **1992**, *104*, **771**... 773

Selbstorganisation eines vierkernigen Komplexes mit planarer Anordnung der Kupfer(I)-Ionen: Synthese, Struktur und elektrochemische Eigenschaften

In einem hochfunktionalisierten Nonapeptid wurde die Amidbindung -CONH- zwischen Glutamin und Arginin zu -NHCO- invertiert. Als Beispiel für diese schwierige Modifizierung am Peptidrückgrat wurde erstmals ein Retro-inverso-Killerzell-Epitop hergestellt, wobei eine kombinierte Flüssigphasen/Festphasenpeptidsynthese eingesetzt wurde. Die verwendeten Synthesemethoden sind für die Entwicklung von Wirkstoffen auf Peptidbasis von Bedeutung.

H. Dürr, M. Goodman, G. Jung*

Angew. Chem. **1992**, 104, **773**...774

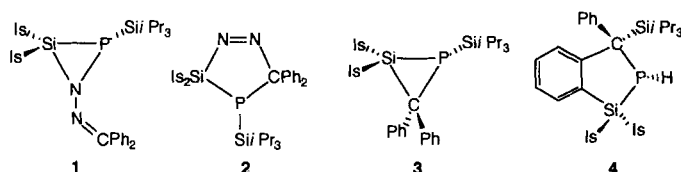
Retro-inverso-Amidbindungen zwischen trifunktionellen Aminosäuren

Als π -Komplex aus Phosphasilen und der Nitren-Form von Diphenyldiazomethan kann das Azaphosphasiliridin **1** formal beschrieben werden, eine Betrachtungsweise, die die Röntgenstrukturanalyse von **1** nahelegt. **1** ist das erste [2+1]-Cycloadditionsprodukt eines Diazomethans an eine (p-p) π -Bindung schwerer Hauptgruppenelemente, das strukturell vollständig charakterisiert werden konnte. Trotz seiner sperrigen Substituenten läßt sich **1** unter thermischer N_2 -Eliminierung umlagern, wobei als Zwischenstufen **2** und **3** durchlaufen werden. Allerdings ist überraschenderweise nicht das Phosphasiliran **3**, sondern dessen Isomer **4** das Endprodukt der Thermolyse.

M. Drieß*, H. Pritzkow

Angew. Chem. **1992**, 104, **775**...777

Synthese, Struktur und Thermolyse eines ungewöhnlichen Azaphosphasiliridins



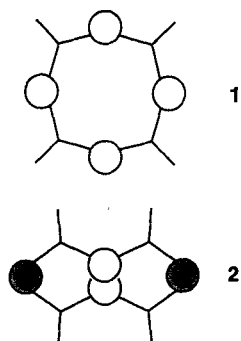
Als schnell, empfindlich und aussagekräftig erwies sich die matrixunterstützte Laserdesorptionsmassenspektrometrie für die Charakterisierung von Ligninen. Diese Technik liefert direkt die Molekulargewichtsverteilung (bei Birkenlignin bis ca. 16000 Da), und Oligomere bis zum Oligomerisationsgrad von Nonameren konnten anhand der Feinstruktur des Spektrums nachgewiesen werden. Die Hyperfeinstruktur des Spektrums belegt den komplexen Aufbau des Lignins aus verschiedenen Monomereinheiten, die durch unterschiedliche Bindungsarten verknüpft sind.

J. O. Metzger*, C. Bicke, O. Faix, W. Tuszynski, R. Angermann, M. Karas, K. Strupat

Angew. Chem. **1992**, 104, **777**...779

Matrixunterstützte Laserdesorptions-Massenspektrometrie von Ligninen

Kleine Änderung – große Wirkung: Der Ersatz von zwei der vier Isophthaloylgruppen im Makrocyclus **1** durch zwei Pyridindicarbonylgruppen bewirkt eine drastisch andere Vorzugskonformation des Makrocyclus. Während **1** eine offene Konformation einnimmt, ist **2** gefaltet. Dadurch entstehen in **2** zwei Hohlräume, und **2** ist somit in der Lage, zwei *para*-Benzochinonmoleküle zu binden, während **1** *para*-Benzochinon nicht komplexieren kann. Die Vorzugskonformationen von **1** und **2** sind rechts schematisch gezeigt.



C. A. Hunter*, D. H. Purvis

Angew. Chem. **1992**, 104, **779**...782

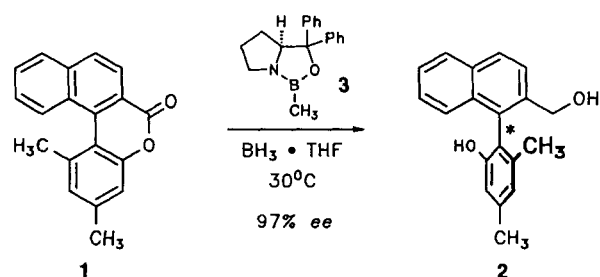
Ein makrocyclischer Rezeptor für zwei Chinonmoleküle

Ein eindrucksvolles Beispiel für die gezielte „Verdrillung“ verbrückter, konfigurationslabiler Biaryle mit chiralen H-Nucleophilen ist die atrop-enantioselektive, ringöffnende Reduktion des Lactons **1** zum Alkohol **2** mit Boran · THF in Gegenwart des chiralen Oxazaborolidins **3**. Nach einmaligem Umkristallisieren ist **2** enantiomerenrein.

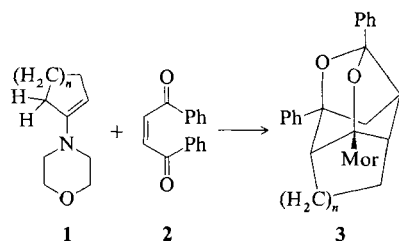
G. Bringmann*, T. Hartung

Angew. Chem. **1992**, 104, **782**...783

Erste atrop-enantioselektive Ringöffnung achiraler Lacton-verbrückter Biaryle mit chiralen Boran-abgeleiteten Hydridübertragungsreagentien

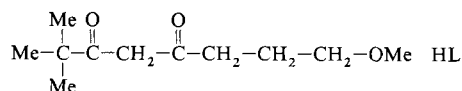


Erstaunlich leicht werden sphärische Sauerstoffheteropolycyclen 3 mit stabiler Acetalfunktion bisher unbekannten Typs erhalten, wenn einfache Enamine 1 ($n = 1-4$) auf das Diketon 2 einwirken. Im Anschluß an eine En-Addition läuft eine thermische $[2+2+2]$ -Cycloaddition von zwei Carbonylgruppen mit der Enamin-Doppelbindung ab. Mor = Morpholino.

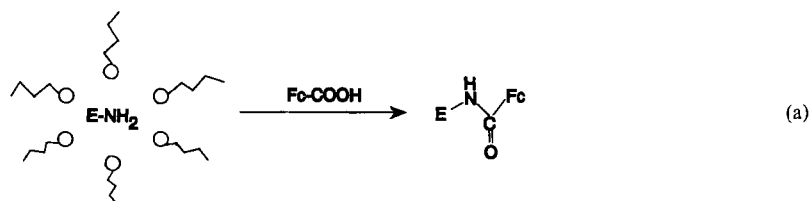


Nicht nur die Hydrophobie des zu komplexierenden Zuckers ist für die Stärke seiner Bindung an β -Cyclodextrin entscheidend, sondern auch seine sterischen Ansprüche spielen eine große Rolle. So werden in Wasser Aldopentosen zwar mit steigender Hydrophobie besser gebunden, Aldoheptosen dagegen, obwohl zum Teil deutlich hydrophober als die untersuchten Pentosen, werden nicht durch β -Cyclodextrin komplexiert. Dies ist das erste Beispiel für eine selektive Oligozucker-Zucker-Wechselwirkung in Wasser.

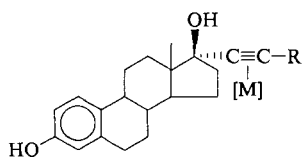
Nützlich zur Synthese niederkoordinierter Bariumverbindungen ist der Ligand HL, der durch Claisen-Kondensation von $\text{MeO}_2\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{OMe}$ mit Pinacolon zugänglich ist. $[\text{BaL}_2]$, ein basenfreier Barium(II)-Komplex, entsteht bei der Umsetzung von HL mit Barium-Metall. Diese Verbindung ist monomer in Lösung und flüssig bei Raumtemperatur. Derartige Verbindungen interessieren als Ausgangsstoffe für die Gasphasenabscheidung dünner Filme für Elektronik-Materialien.



Zur Konstruktion neuer Biokatalysatoren kann es notwendig sein, einen wasserunlöslichen metallorganischen Rest mit einem wasserlöslichen Enzym kovalent zu verknüpfen. Daß sich hierfür inverse Micellen – „Mikroreaktoren“ – mit einem polaren Kern und einer unpolaren Hülle – eignen, demonstriert die Umsetzung von Glucose-Oxidase (E-NH_2) mit Ferrocencarbonsäure (Fc-COOH) [Gl. (a)] in Gegenwart von Dicyclohexylcarbodiimid/ N -Hydroxysuccinimid in einem System aus Boratpuffer, n -Octan, Aerosol OT und Acetonitril.



Eine Derivatisierung von Biomolekülen mit Organometallverbindungen kann nützlich bei manchen biochemischen Fragestellungen sein, z.B. bei der Markierung von Hormonrezeptoren. So läßt sich mit den Östradiolderivaten 1–4 der Östradiol-Rezeptor in unterschiedlichem Maße deaktivieren, was Rückschlüsse auf die chemische Umgebung der Bindungsstelle ermöglicht.



- 1, R = Me, [M] = $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$
- 2, R = Me, [M] = $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_4]$
- 3, R = H, [M] = $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]$
- 4, R = H, [M] = $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}]$
- 5, kein R, [M] = $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9\text{H}]$

G. Kaupp*, U. Pogodda, A. Atfah*,
H. Meier*, A. Vierengel

Angew. Chem. **1992**, 104, **783**... 785

Ein neuer Reaktionstyp bei der Umsetzung von Enaminen mit 1,4-Diphenyl-2-buten-1,4-dion zu Käfigverbindungen

Y. Aoyama*, Y. Nagai, J. Otsuki,
K. Kobayashi, H. Toi

Angew. Chem. **1992**, 104, **785**... 786

Selektive Bindung von Zuckern an β -Cyclodextrin: ein Prototyp der Zucker-Zucker-Wechselwirkung in Wasser

W. S. Rees, Jr.*, C. R. Caballero,
W. Hesse

Angew. Chem. **1992**, 104, **786**... 788

Alkoxyalkylsubstituierte β -Diketonat-Komplexe von Barium und Kupfer: inter- und intramolekulare Stabilisierung

A. D. Ryabov*, A. M. Trushkin,
L. I. Baksheeva, R. K. Gorbatova,
I. V. Kubrakova, V. V. Mozhaev,
B. B. Gnedenko, A. V. Levashov

Angew. Chem. **1992**, 104, **788**... 790

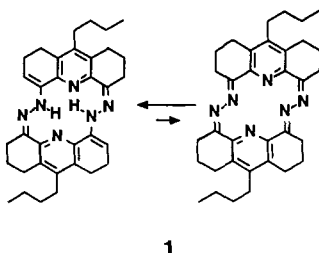
Kovalente Bindung von Ferroceneinheiten an Glucose-Oxidase in inversen Micellen

A. Vessièrès, S. Top, C. Vaillant,
D. Osella, J.-P. Mornon, G. Jaouen*

Angew. Chem. **1992**, 104, **790**... 792

Carbonylmethylcluster-modifizierte Östradiole als Suizid-Substrate zur Untersuchung von Rezeptorproteinen: Anwendung beim Östradiol-Rezeptor

Eine deutliche Änderung im Absorptionsverhalten des Hexaaza-Makrocyclus **1** tritt auf, wenn dieser kleinere Alkalimetall- und Erdalkalimetall-Ionen bindet. Dieser Effekt, der auf einer Tautomerisierung der Hydrazon-(links) zur Azin-Form (rechts) bei der Komplexbildung beruht, ist besonders ausgeprägt bei Li, Mg und Ca und macht **1** als Ausgangsmaterial für ionenselektive optische Sensoren interessant.



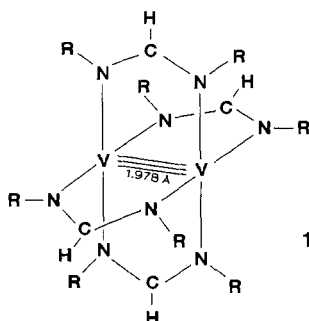
1

T. W. Bell*, A. T. Papoulis

Angew. Chem. **1992**, *104*, **792**...794

Ionenselektive Hydrazon-Azin-Tautomerisierung eines 14gliedrigen makrocyclischen Liganden

Die lange Suche nach einer V-V-Dreifachbindung ist nun endlich von Erfolg gekrönt, wie die Synthese der Titelverbindung **1** zeigt. Ein kurzer Metall-Metall-Abstand und eine hohe magnetische Anisotropie deuten auf eine sehr starke Wechselwirkung zwischen den Vanadiumzentren hin. R = $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$.



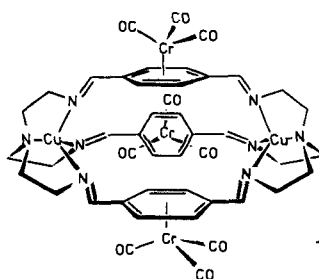
1

F. A. Cotton*, L. M. Daniels, C. A. Murillo*

Angew. Chem. **1992**, *104*, **795**...796

Der erste Komplex mit einer $\sigma^2\pi^4$ -Dreifachbindung zwischen Vanadiumatomen in einem Ligandengerüst mit vierzähliger Symmetrie: $[\text{V}_2\{(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)\text{NC(H)N}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\}_4]$

Drei „äußere“ $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Einheiten und zwei „innere“ Cu-Ionen enthält das dikationische Cryptat **1**, das aus $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{ClO}_4$ und dem entsprechenden Makrobicyclus hergestellt werden kann. Dieser ist in einer Eintopfreaktion aus Terephthalaldehyd-tricarbonylchrom und Tris(2-aminoethyl)amin in 75% Ausbeute zugänglich.



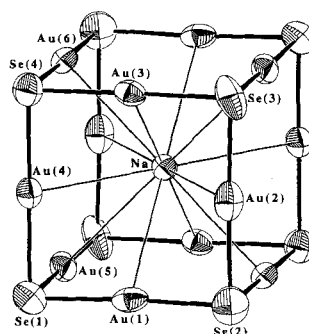
1

M.-T. Youinou*, J. Suffert*, R. Ziessel*

Angew. Chem. **1992**, *104*, **796**...799

Eintopfsynthese neuer Tricarbonylchrom-Komplexe von Makrocyclen und -bicyclen mit Areneinheiten: Synthese und Struktur eines Cr_3Cu_2 -Cryptats

Ein Würfel mit zwölf linear koordinierten Goldatomen auf den Mittelpunkten der Würfelmittelpunkte und acht trigonal koordinierten Selenatomen an den Eckpunkten liegt in der Titelverbindung vor (Strukturmodell rechts). Ein Natrium-Ion ist im Zentrum des Würfels eingeschlossen und steht in Wechselwirkung mit den Goldatomen. Das $(\text{Et}_4\text{N})_3$ -Salz dieses anorganischen Cryptand-Komplexes entsteht bei der Umsetzung von AuCN mit Na_2Se in Gegenwart von Et_4NCl .

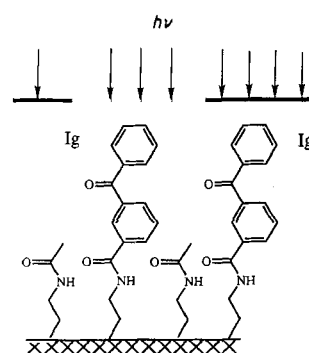


S.-P. Huang, M. G. Kanatzidis*

Angew. Chem. **1992**, *104*, **799**...801

Synthese und Struktur des Clusters $[\text{NaAu}_{12}\text{Se}_8]^{3-}$, eines anorganischen Cryptand-Komplexes

Zur Entwicklung von Biosensoren und Ligandenbindungs-Assays könnte die neue Technik der ortsspezifischen Immobilisierung von Biomolekülen, z.B. Antikörpern, beitragen, deren Schlüsselschritt rechts schematisch dargestellt ist. Eine Benzophenon-derivatisierte Oberfläche wird mit einer Lösung der Antikörper (Ig) behandelt und dann durch eine Maske mit Schachbrettmuster bestrahlt. In den lichtdurchlässigen Bereichen werden die Ig-Moleküle kovalent gebunden, in den anderen Bereichen nicht, wie (nach Auswaschen der freien Ig-Moleküle) durch Fluoreszenzmikroskopie nachgewiesen wurde.

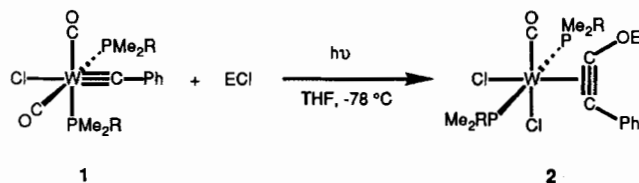


L. F. Rozsnyai, D. R. Benson, S. P. A. Fodor*, P. G. Schultz*

Angew. Chem. **1992**, *104*, **801**...802

Photolithographische Immobilisierung von Biopolymeren auf festen Trägern

Eine einstufige Synthese von metallkoordinierten Inolen und Inolderivaten ist durch Bestrahlung von Alkylidin-Carbonyl-Wolframkomplexen **1** und Abfangen des auf diese Weise erzeugten Ketenylliganden durch Elektrophile E möglich. Die Komplexe **2** werden dabei in guten Ausbeuten erhalten. R = Me, Ph; E = H, C(O)CMe₃, Si(CMe₃)₂Ph.

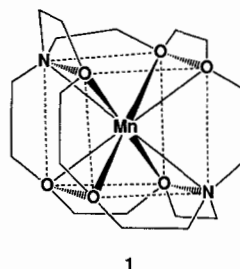


A. Mayr*, C. M. Bastos, R. T. Chang, J. X. Haberman, K. S. Robinson, D. A. Belle-Oudry

Angew. Chem. 1992, 104, 802... 804

Photoinduzierte Alkylidin-Carbonyl-Kupplungsreaktionen unter Beteiligung eines Elektrophils

Ein achtfach koordiniertes Mangan(II)-Ion liegt im Dikation **1** vor, dem ersten Übergangsmetall-Komplex mit [2.2.2]Cryptand. Die O- und N-Donorzentren bilden dabei die Eckpunkte eines nahezu perfekten Würfels. Die Bildung dieses für Mn^{II} recht ungewöhnlichen Koordinationspolyeders ist auf die hohe strukturelle Flexibilität des Liganden zurückzuführen, der sich den unterschiedlichsten Metallkationen anzupassen vermag.

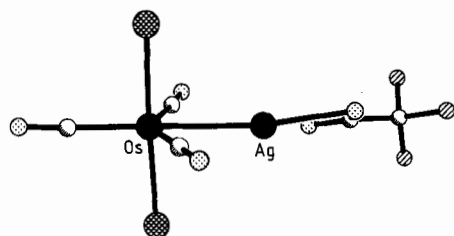


K. S. Hagen*

Angew. Chem. 1992, 104, 804... 806

Ein Übergangsmetall im Würfel: [Mn²⁺ ⊂ [2.2.2]Cryptand], ein Einschlußkomplex mit einem von sechs O- und zwei N-Donorzentren würfelförmig umgebenen Zentralatom

Die Bildung eines Komplexes mit Osmium-Silber-Bindung ist dem eigentlichen Elektronentransfer Os → Ag bei der Oxidation von *trans*-[Os(CO)₃(PPh₃)₂] mit Ag(O₂CCF₃) vorgeschaltet, wie die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse der Titelverbindung (Bild unten, Phenylgruppen der Phosphanliganden weggelassen) und elektrochemischer Messungen nahelegen. Dieser Komplex kann daher als Modell für Zwischenstufen bei der Oxidation metallorganischer Verbindungen mit Ag⁺ angesehen werden.

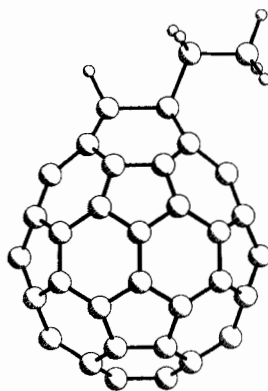


L. Song, W. C. Trogler*

Angew. Chem. 1992, 104, 806... 808

[(CO)₃(PPh₃)₂OsAg(O₂CCF₃)], eine Modellverbindung für Intermediate bei Elektronentransfer-Reaktionen

Isomerenreine Monoaddukte von C₆₀ wie C₆₀HET (rechts nur als Vorderansicht gezeigt) wurden durch Titration von C₆₀ mit Alkyl-lithium- oder Grignard-Verbindungen und anschließende Protonierung erhalten. Die Addition erfolgt dabei stets an eine Doppelbindung zwischen zwei sechsgliedrigen Ringen des Fullerenengerüsts, was durch die Ergebnisse von AM1-Rechnungen bestätigt wird. Damit könnte ein Weg zu Organofullerenen C₆₀RR' und C₆₀R₂ gefunden worden sein.



A. Hirsch*, A. Soi, H. R. Karfunkel

Angew. Chem. 1992, 104, 808... 810

Titration von C₆₀: eine Methode zur Synthese von Organofullerenen

* Korrespondenzautor

Neue Bücher

Gefahrstoffe an Hochschulen. Textausgabe der TRGS 451

P. Rinze

Molekulare Reaktionsdynamik

R. D. Levine, R. B. Bernstein

Photochromism. Molecules and Systems

H. Dürr, H. Bouas-Laurent

Handbook of Thin-Layer Chromatography

J. Sherma, B. Fried

Ion Exchangers

K. Dorfner

Synthesis of Lanthanide and Actinide Compounds

G. Meyer, L. R. Morss

Organic Electrochemistry. An Introduction and a Guide

H. Lund, M. M. Baizer

Elementary Introduction to Spatial and Temporal Fractals

L. T. Fan, D. Neogi, M. Yashima

L. Jaenicke

Angew. Chem. **1992**, 104, 810

J. Manz

Angew. Chem. **1992**, 104, 811

H. Länghals

Angew. Chem. **1992**, 104, 812

J. Martens

Angew. Chem. **1992**, 104, 812

W. Strüver

Angew. Chem. **1992**, 104, 813

P. K. Dorhout

Angew. Chem. **1992**, 104, 813

M. Schmitt

Angew. Chem. **1992**, 104, 815

G. Zumofen

Angew. Chem. **1992**, 104, 815

Autorenregister und Konkordanz A-191

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

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 Göltz

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

Redaktionsassistentin: Eva Schweikart

Redaktion:

Postfach 101161, W-6940 Weinheim
Tel. (06201) 60 23 15
Telefax (06201) 60 23 28
E-Mail Z16@DHDURZ2 in Earn Bitnet

Anzeigenabteilung:

Postfach 101161, W-6940 Weinheim
Tel. (06201) 60 61 31
Telex 467155 vchwh d
Telefax (06201) 60 61 56

Verlag:

VCH, Postfach 101161, W-6940 Weinheim
Tel. (06201) 602-0
Telex 465 516 vchwh d
Telefax (06201) 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.