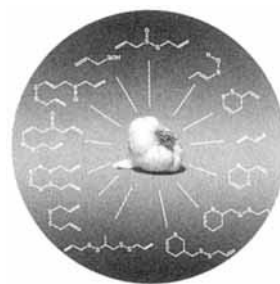


ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

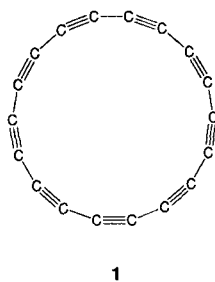
104 (1992) 9

Das Titelbild zeigt eine Knoblauchknolle im Kreise einiger der wichtigsten Organoschwefelverbindungen und Zwischenprodukte, die aus ihr isoliert werden konnten. Neben den für Chemiker interessanten präparativen und analytischen Aspekten dieser Verbindungen und der analogen Substanzen aus Zwiebeln diskutiert E. Block in seinem Beitrag auf den Seiten 1158ff. auch die medizinischen Wirkungen, die *Allium*-Gewächsen nachgesagt werden, und schließt unter anderem mit Anmerkungen über Mundgeruch und Sodbrennen, die durch diese Pflanzen verursacht werden.



Aufsätze

Stäbe, Ringe, Kugeln und Netzwerke aus Kohlenstoff sind lohnende Forschungsziele, denkt man an die immense technische Bedeutung von Graphit und Diamant sowie die faszinierenden Eigenschaften von C_{60} und den höheren Fullerenen. Diesen Zielen ist man mit der Synthese von geschützten Polyinen und Cyclopolyinen, Vorstufen zu Molekülen wie **1**, bereits ein deutliches Stück näher gerückt. Verbindungen wie Tetraethynylethen bieten sich als Bausteine neuartiger Kohlenstoffnetze an. Die gezielte Synthese von Fullerenen aus kleinen Bausteinen bleibt eine Herausforderung.

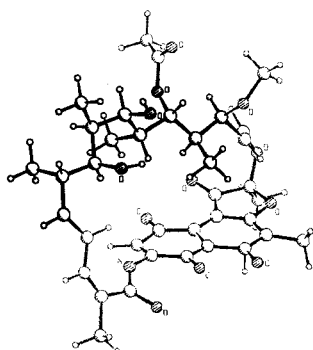


F. Diederich*, Y. Rubin

Angew. Chem. **1992**, *104*, **1123**...1146

Strategien zum Aufbau molekularer und polymerer Kohlenstoffallotrope

Nur für den Bruchteil einer Sekunde stimmt das Bild, das wir uns gewöhnlich von der Molekülgestalt machen. In der Regel ändern Moleküle ständig ihre Konformation, und zwar sowohl vollständig flexible Moleküle als auch solche, die nur bestimmte Vorzugskonformationen einnehmen. Vorzugskonformationen der Hauptkette können zusätzlich stabilisiert werden, im Antibiotikum Rifamycin S (Bild rechts) beispielsweise durch Wasserstoffbrückenbindungen (Molekülbereich schwarz hervorgehoben). Die Prinzipien, auf denen die definierte Gestalt dieser Moleküle beruht, sind unter anderem für das Design von Wirkstoffen wichtig.



R. W. Hoffmann*

Angew. Chem. **1992**, *104*, **1147**...1157

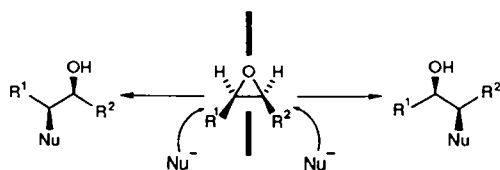
Flexible Moleküle mit definierter Gestalt – Konformationsdesign

Knoblauch und Zwiebeln, die wohl bekanntesten *Allium*-Gewächse, stehen im Mittelpunkt dieser Übersicht über Organoschwefelverbindungen. Sie behandelt die Biosynthese der *S*-Alk(en)yl-L-cystein-*S*-oxide, der Aroma- und Geruchsvorstufen, ebenso wie deren enzymatische Umwandlung beim Zerkleinern der Pflanzen, die Aufklärung von Strukturen und Reaktionssequenzen sowie die physiologischen Eigenschaften der Pflanzeninhaltsstoffe. Zwei der vielen interessanten Verbindungen seien herausgegriffen: der tränenreizende Faktor der Zwiebel **1** und das Antithrombosemittel Ajocin **2** aus Knoblauch.

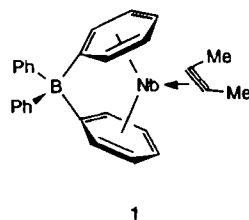


Highlights

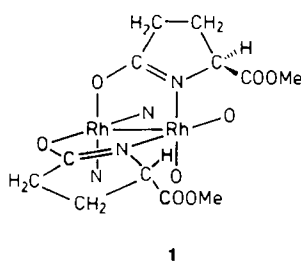
Das Metallzentrum komplexiert das Epoxid-Sauerstoffatom, und die chirale Ligandenumgebung ermöglicht die Differenzierung der formal enantiotopen Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindungen durch ein Nucleophil. Nach diesem Prinzip funktioniert die von W. A. Nugent entwickelte Methode, nach der mit einer neuen chiralen Lewis-Säure auf Zirkonium-Basis eine Reihe von *meso*-Epoxiden mit Trialkylsilylaziden zu β -Azidoalkoholen mit sehr guten Enantiomerenüberschüssen umgesetzt werden können. Nu = N₃, R¹, R² = CH₃, (CH₂)₄ etc.



Wechselwirkungen von Tetraarylboraten mit koordinativ ungesättigten kationischen Metallkomplexfragmenten dürfen nicht vernachlässigt werden. So zeigt sich beispielsweise bei Modellverbindungen für die Ziegler-Natta-Polymerisation, daß derartige Kation-Anion-Wechselwirkungen auch die katalytische Aktivität dieser Systeme beeinflussen. Pampaloni et al. (S. 1230ff.) konnten nun mit dem Nb-Komplex **1** zeigen, daß BPh₄⁻ sogar als zweifach η^6 -koordinierender Chelatligand fungieren kann.



Dimere Rhodium(II)-Verbindungen des Typs [Rh₂(OAc)₄] sind bewährte Katalysatoren bei Carben-Reaktionen, z.B. beim Aufbau von Cyclopropanen aus Olefinen und Diazoverbindungen. Mit [Rh₂((5*S*)-mepy)₄] **1** (mepy ist der am N-Atom deprotonierte Methyl-ester der (–)-(*S*)-Pyrrolidon-5-carbonsäure) steht jetzt ein neuer enantioselektiver Katalysator zur Verfügung, der bei Reaktionen wie der Cyclopropanierung von Acetylenen mit Diazoverbindungen und bei der Bildung von Fünfringen in intramolekularen CH-Insertionen bisher konkurrenzlos ist. (Zwei Liganden in **1** sind nur unvollständig gezeichnet.)



E. Block*

Angew. Chem. **1992**, 104, **1158**...1203

Die Organoschwefelchemie der Gattung *Allium* und ihre Bedeutung für die organische Chemie des Schwefels

I. Paterson*, D. J. Berrisford

Angew. Chem. **1992**, 104, **1204**...1205

meso-Epoxide in der asymmetrischen Synthese: enantioselektive Öffnung durch Nucleophile in Gegenwart von chiralen Lewis-Säuren

M. Bochmann*

Angew. Chem. **1992**, 104, **1206**...1207

„Nicht-koordinierende“ Anionen: unterschätzte Liganden

H. Brunner*

Angew. Chem. **1992**, 104, **1208**...1210

Enantioselektive Rhodium(II)-Katalysatoren

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.

Schon 1826 beschrieb Berzelius $(\text{NH}_4)_3[(\text{PO}_4)_3\text{Mo}_{12}\text{O}_{36}]$, dessen Anion aus einer Hülle von zwölf MoO_6 -Oktaedern besteht; im Zentrum befindet sich ein P-Atom. Man kann das Anion aber auch so beschreiben, daß eine Phosphatgruppe das Zentrum bildet, dessen O-Atome Teil der Hülle sind. Mit dieser Uralt-Chemie im Zusammenhang stehen neuere Ergebnisse der anorganischen supramolekularen Chemie, und zwar so unterschiedliche Befunde wie die Charakterisierung von $\text{Cd}(\text{CN})_2 \cdot \text{Neopentan}$, bei dem der Wirt $\text{Cd}(\text{CN})_2$ eine Raumnetzstruktur bildet, in deren Hohlräumen Neopentanolmoleküle geordnet eingelagert sind, und die in diesem Heft von A. Müller et al. beschriebene (siehe S. 1214) Bindung eines NH_4Cl -Dimers in einem Riesenanion-Käfig.

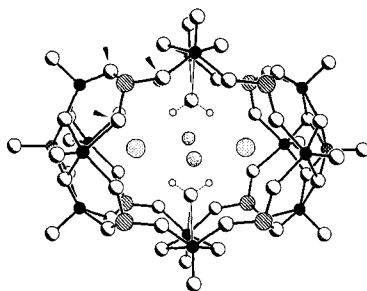
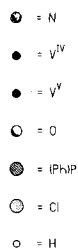
H. Reuter*

Angew. Chem. **1992**, 104, **1210**...1213

Anorganische Wirt-Gast-Chemie mit neuem Schwung

Zuschriften

Polytope Wirte für mehrere Kationen und Anionen oder Kationen/Anionen-Aggregate waren bisher unbekannt. Das im Titel genannte Anion (Strukturbild rechts) ist ein Wirt/Gast-System, dessen „Wirt“ – die Schale – aus elektrophilen und nucleophilen Teilen besteht, in die das Kationen/Anionen-Aggregat $(\text{NH}_4)_2\text{Cl}_2$, ein Ausschnitt aus dem NH_4Cl -Ionengitter, als „Gast“ inkorporiert ist.

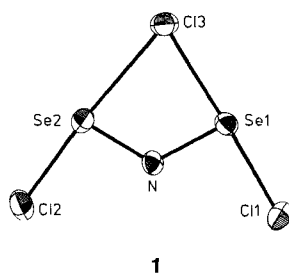


A. Müller*, K. Hovemeier, R. Rohlfing

Angew. Chem. **1992**, 104, **1214**...1216

Ein neuartiges „Wirt/Gast“-System mit einem nanometergroßen Hohlraum mit Kationen und Anionen: $[2 \text{NH}_4^+, 2 \text{Cl}^- \subset \text{V}_{14}\text{O}_{22}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{PO}_3)_8]^{6-}$

An einen **Zirkel** erinnert die Struktur des planaren, annähernd C_{2v} -symmetrischen Moleküls Se_2NCl_3 **1**. Dieses Chloridnitrid ist leicht löslich, stabil und zugleich sehr reaktiv. Das verbrückende Chloratom in **1** läßt sich leicht mit GaCl_3 unter Bildung von $[\text{Se}_2\text{NCl}_2]^-$ $[\text{GaCl}_4]^+$ herauslösen, dessen Kation eine U-förmige Struktur hat. Beide Verbindungen liegen im diamagnetischen Singulett-Grundzustand vor.

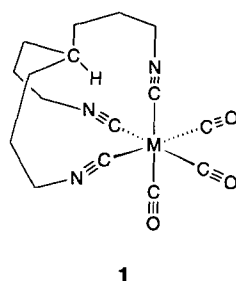


R. Wollert, A. Höllwarth, G. Frenking, D. Fenske, H. Goesmann, K. Dehnicke*

Angew. Chem. **1992**, 104, **1216**...1218

Se_2NCl_3 und $[\text{Se}_2\text{NCl}_2]^+[\text{GaCl}_4]^-$, Chloridnitride von dreiwertigem Selen

Durch die deutliche **Tieffeldverschiebung** des zentralen Methinprotons am Liganden, das in den abschirmenden Bereich des Anisotropiekegels der drei $\text{N}\equiv\text{C}$ -Bindungen eindringt, und röntgenstrukturanalytisch konnte die *in*-Konfiguration der Komplexe **1** ($\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$) nachgewiesen werden. Die Synthese von **1** zeigt, daß auch aliphatische Isocyanide mit wenigen Gerüstatomen Chelatkomplexe mit Übergangsmetallen bilden können.

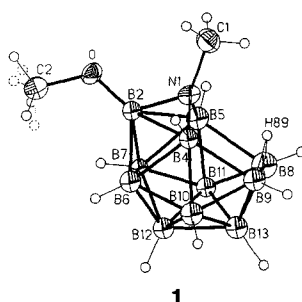


F. E. Hahn*, M. Tamm

Angew. Chem. **1992**, 104, **1218**...1221

Chelatkomplexe tripodaler, aliphatischer Triisocyanidliganden

Als **nido-Derivat des hypothetischen Tridecaborats** $\text{closo-B}_{13}\text{H}_{13}^-$ läßt sich das Anion $[\text{MeNB}_{11}\text{H}_{11}(\text{OMe})]^-$ **1** auffassen. **1** kann aus dem ikosaedrisch aufgebauten $\text{closo-NB}_{11}\text{H}_{12}$ mit Methyltriflat und Methanol hergestellt werden. Die Reaktion von MeOH mit der Zwischenstufe $\text{MeNB}_{11}\text{H}_{11}$ verläuft also nicht unter Deborierung zu einem *nido*-Derivat, wie es für das mit $\text{NB}_{11}\text{H}_{12}$ isoelektronische $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$ bekannt ist.

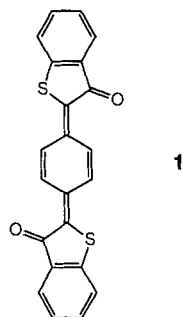


F. Meyer, J. Müller, P. Paetzold*, R. Boese

Angew. Chem. **1992**, 104, **1221**...1222

Öffnung eines Aza-closo-dodecaborans zum Aza-nido-dodecaborat

Möglichst langwellig absorbierende indigoide Verbindungen sind ein attraktives Forschungsziel, unter anderem als Materialien für optische Datenspeicher. In dieser Arbeit wird die Synthese *para*-Chinodimethan-homologer indigoide Verbindungen wie **1** beschrieben, die bemerkenswerterweise deutlich längerwellig absorbieren als entsprechende vinyloge Verbindungen.

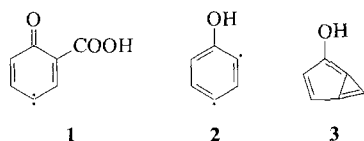


R. Gompper*, R. Kellner, K. Polborn

Angew. Chem. **1992**, 104, **1222**...1225

Indigoide *para*-Chinodimethane

Durch photochemische Decarboxylierung des Carbens **1** in einer Argon-Matrix bei 10 K ist 2,4-Didehydrophenol **2** zugänglich. Das *m*-Arin **2** wurde IR- und UV/VIS-spektroskopisch charakterisiert; das experimentelle und das auf GVB/6-31G(d,p)-Niveau berechnete IR-Spektrum stimmen gut überein. Diese Befunde legen für **2** eine diradikalische, monocyclische Struktur nahe; die bicyclische Struktur **3** kann ausgeschlossen werden.

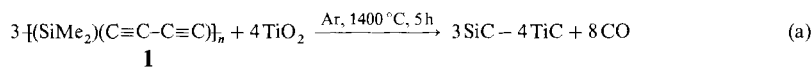


G. Bucher, W. Sander*, E. Kraka, D. Cremer*

Angew. Chem. **1992**, 104, **1225**...1228

2,4-Didehydrophenol – erster IR-spektroskopischer Nachweis eines *meta*-Arins

Quervernetzung, Bildung eines SiC-Netzwerks und Reduktion der eingeschlossenen TiO₂-Partikel, damit läßt sich die dreistufige Reaktion zwischen Poly[(dimethylsilylen)diacetylen] **1** und TiO₂ zu SiC-TiC-Keramiken, die in Gleichung (a) zusammengefaßt ist, beschreiben. Die Reduktion des Metalloxids erfolgt hier bei wesentlich niedrigeren Temperaturen als nur mit Kohlenstoff allein. Diese Methode kann bei einer Vielzahl weiterer Metalloxide und auch bei B₂O₃ angewendet werden, und darüber hinaus läßt sich durch Variation des Polymers die Zusammensetzung der Keramik verändern.

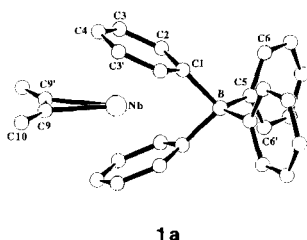


R. Corriu*, P. Gerbier, C. Guérin, B. Henner

Angew. Chem. **1992**, 104, **1228**...1230

Thermische Umwandlung von Poly[(silylen)diacetylen]-Metalloxid-Verbundstoffen: ein neuer Weg zu β -SiC-MC-Keramiken

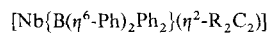
Als sandwichartig-koordinierender Ligand fungiert das „Gegenion“ BPh₄[−] in den Niob(IV)-Komplexen **1a**. Dies belegt die Röntgenstrukturanalyse von **1a**. Die BPh₄[−]-Komplexe **1** sind die ersten, in denen zwei der vier Phenylringe des Tetraarylborats an ein Metallzentrum binden. Derartige Komplexe interessieren unter anderem als Modellverbindungen für katalytische Prozesse.



F. Calderazzo, U. Englert, G. Pampaloni*, L. Rocchi

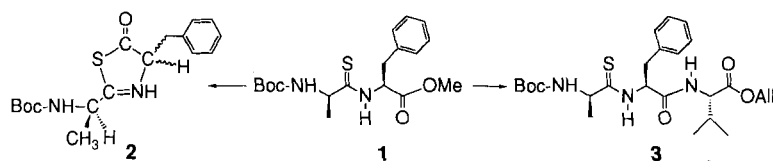
Angew. Chem. **1992**, 104, **1230**...1231

[Nb{B(η⁶-C₆H₅)₂(C₆H₃)₂}(η²-H₃CC₂CH₃)]; die erste Verbindung mit verzerrtem Tetraphenylborat als 12-Elektronendonorligand



1a, R = Me; **1b**, R = Ph

Die C-terminale Verlängerung von Thiopeptiden **1** gelingt bei chemischer Aktivierung nicht – es entstehen vielmehr Thiazolone **2**. Mit Proteasen als Katalysatoren dagegen konnte nun **1** racemisierungsfrei zu Oligopeptiden **3** mit Thioamidgruppierungen in definierten Positionen verlängert werden. All = Allyl.

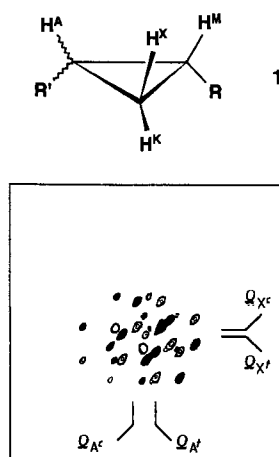


C. Unverzagt*, A. Geyer, H. Kessler*

Angew. Chem. **1992**, 104, **1231**...1233

Racemisierungsfreie Kettenverlängerung von Thiopeptiden mit Proteasen

Eine „Arme-Leute“-Methode nennen die Autoren ihr Verfahren zur Trennung überlappender Kreuzpeakmultipletts in zweidimensionalen NMR-Spektren. Dabei wird einer Soft-COSY-Pulssequenz ein homonuclearer Hartmann-Hahn-Kohärenztransfer vorgeschaltet, der beispielsweise die Selektion des Multipletts des *trans*-Isomers von **1**, $R = \text{CO}_2\text{Et}$, $R' = \text{Ph}$, aus den überlappenden Multipletts von *cis*- und *trans*-Isomer (siehe rechts) ermöglicht.

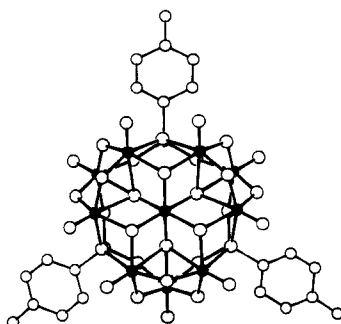


C. Zwahlen, S. J. F. Vincent,
G. Bodenhausen*

Angew. Chem. **1992**, *104*, **1233**...1236

Trennung überlappender Multipletts im zweidimensionalen NMR-Spektrum durch selektive „Injektion“ von Magnetisierung

Drei zum Ring verknüpfte $\{\text{V}_3\text{O}_{13}\}$ -Einheiten, die ein zentrales V-Atom einschließen, bzw. eine Schichtstruktur aus drei $\{\text{V}_2\text{As}_2\text{O}_4\}$ -Ringen liegen in den Titelverbindungen vor. Diese sind somit weitere Beispiele dafür, welche ungewöhnliche Strukturen bei Polyoxometallaten möglich sind; darüber hinaus belegen sie den starken Einfluß, den schon eine geringfügige Änderung im organischen Liganden auf den Molekülbau haben kann. Rechts ist die Struktur des V^{V} -Clusters gezeigt. ● = V.

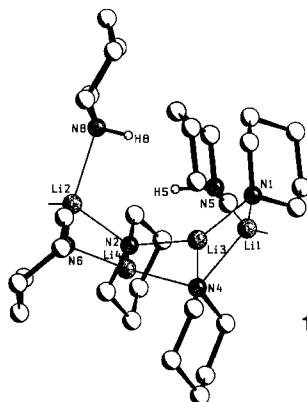


M. I. Khan, Y. Chang, Q. Chen,
H. Hope, S. Parkin, D. P. Goshorn,
J. Zubieta*

Angew. Chem. **1992**, *104*, **1236**...1239

(Organoarsonato)polyoxovanadium-Cluster: Eigenschaften und Strukturen des V^{V} -Clusters
 $[\text{V}_{10}\text{O}_{24}(\text{O}_3\text{AsC}_6\text{H}_4-4-\text{NH}_2)_3]^{4-}$
 und des $\text{V}^{\text{IV}}/\text{V}^{\text{V}}$ -Clusters
 $[\text{H}_2\{\text{V}_6\text{O}_{10}(\text{O}_3\text{AsC}_6\text{H}_5)_6\}]^{2-}$

Ein Modell für die Entstehung von Leitersstrukturen bei Lithiumamiden ist die Kristallstruktur der Titelverbindung **1**, dem ersten oligomeren gemischten Komplex eines Lithiumamids mit einem Amin (Strukturbild rechts, je ein Piperidinligand an Li1 und Li2 weggelassen). Diese Festkörperstruktur ist in Einklang mit den Ergebnissen von Modellrechnungen für derartige 1:1-Komplexe sowie von ^{13}C -NMR-Studien in Lösung. Auch Umsetzungen von Lithiumpiperidid mit CO in Gegenwart von Piperidin deuten auf derartige Komplexe als reaktive Zwischenstufen.

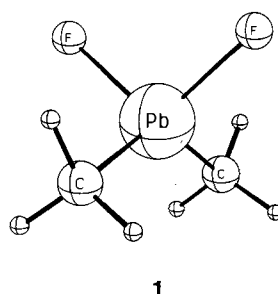


G. Boche*, I. Langlotz, M. Marsch,
K. Harms, N. E. S. Nudelman*

Angew. Chem. **1992**, *104*, **1239**...1240

$[\text{Lithiumpiperidid-Piperidin}]_4$: Kristallstruktur eines oligomeren Lithiumamid-Amin-Komplexes, einer Zwischenstufe bei der Lithiierung von Aminen

Drastische Abweichungen vom idealen Tetraederwinkel und Destabilisierung von Bindungen trotz Bindungsverkürzung – das sind die Ergebnisse von ab-initio-Pseudopotentialrechnungen an der homologen Reihe der Fluor(methyl)plumbane. So beträgt beispielsweise der C-Pb-C-Winkel in Me_2PbF_2 **1** (berechnete Struktur rechts) fast 135° ! Die Einführung von Fluorsubstituenten bei Plumbanen hat also deutlich andere Auswirkungen als bei Alkanen und Silanen.

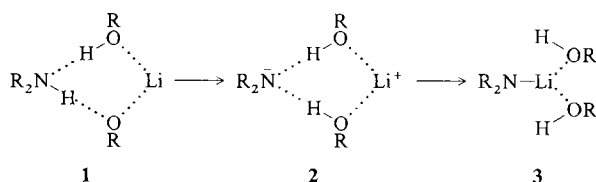


M. Kaupp, P. von R. Schleyer*

Angew. Chem. **1992**, *104*, **1240**...1242

Struktur- und Stabilitätstendenzen bei Fluor(methyl)plumbanen

Die Metallierung eines Amins durch ein Lithiumalkoxid in protischem Medium verläuft möglicherweise über den unten skizzierten zweistufigen Sechs-Zentren-Deprotonierungs-Lithierungs-Mechanismus. Gestützt wird dieser Reaktionspfad durch die Röntgenstrukturanalyse von $[\text{Li}(\text{tBuOH})_2(\text{thf})_2][\text{cb}]$ (Hcb = Carbazol), die ein zwischen dem Carbazol-N-Atom und dem O-Atom eines tBuOH-Moleküls fehlgeordnetes Proton ergibt, was diese Verbindung zum Modell für den Vorläuferkomplex **1** und den Produktkomplex **2** der Deprotonierung macht. Die anschließende Umlagerung von **2** in **3** könnte dagegen auch schrittweise erfolgen.



C. Lambert, F. Hampel,
P. von R. Schleyer*

Angew. Chem. **1992**, *104*, **1242**...1244

Ein neuartiger Sechs-Zentren-Deprotonierungs-Lithierungs-Reaktionsmechanismus, gestützt durch die Kristallstrukturuntersuchung eines Lithiumcarbazolids

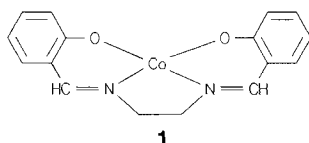
Mit additiven Inkrementen von $5 \pm 1 \text{ kJ mol}^{-1}$ pro Salzbrücke läßt sich die ionische Bindung von Polyaminen an Kalbsthymus-DNA beschreiben, ein Wert, der im Bereich derer zahlreicher anorganischer und organischer Ionenpaare liegt. Peralkylierte Polyamine haben nahezu die gleiche Affinität gegenüber DNA wie protonierte, was den geringen Beitrag der H-Brücken zur Bindung verdeutlicht; relativ starre Azoniacyclophane haben zum Teil eine hohe Affinität, ohne daß die Areneinheiten intercalieren.

H.-J. Schneider*, T. Blatter

Angew. Chem. **1992**, *104*, **1244**...1246

Wechselwirkungen zwischen acyclischen und cyclischen Peralkylammoniumverbindungen und DNA

Alle Elektronenübertragungsreaktionen eines komplexen Elektrodenprozesses, bei dem Elektronentransfer- und chemische Reaktionsschritte so gekoppelt sind, daß eine cyclische Sequenz entsteht, konnten erstmals bei der elektrochemischen Untersuchung des Co^{II} -Komplexes **1** getrennt beobachtet werden. Dies ist für die detaillierte Beschreibung der Katalyseaktivität von **1** wichtig, da – wie hier gezeigt – die Redoxwirkung des Komplexes sehr stark vom Lösungsmittel abhängt.



E. Eichhorn, A. Rieker, B. Speiser*

Angew. Chem. **1992**, *104*, **1246**...1248

Die elektrochemische Oxidation von $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{salen})]$ in Lösungsmittelgemischen – ein Beispiel für ein Leiterschema mit gekoppelten Elektronentransfer- und Lösungsmittelaustauschreaktionen

Nur ca. 40 kJ mol^{-1} beträgt die Aktivierungsenergie für den dynamischen Austausch zwischen dem zentralen und den terminalen H-Atomen im H_3O_2^- -Ion. Dies ergaben Festkörper-NMR-spektroskopische Untersuchungen der Titelverbindung, in der die H_3O_2^- -Ionen in Sodalithkäfigen isoliert vorliegen. Da die Spaltung von H_3O_2^- in H_2O und OH^- eine Energie von ca. 100 kJ mol^{-1} erfordert, ist ein Mechanismus gemäß (a) für den Austausch wahrscheinlicher.

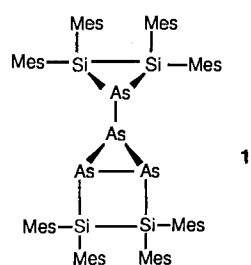


G. Engelhardt*, P. Sieger, J. Felsche

Angew. Chem. **1992**, *104*, **1248**...1250

Dynamischer Protonenaustausch im Hydrogendihydroxid-Ion H_3O_2^- des Hydroxosodalithhydrats $[\text{Na}_4(\text{H}_3\text{O}_2)_2][\text{SiAlO}_4]_6$: ^1H -MAS-NMR-spektroskopischer Nachweis

Einen As_2Si_2 -, einen AsSi_2 - und einen As_3 -Ring vereinigt die tricyclische Verbindung **1**, die aus $\text{Mes}_2\text{Si} = \text{SiMes}_2$ (Mes = 2,4,6-Trimethylphenyl) und As_4 zugänglich ist. Als zweites Produkt entsteht ein Diarsadisilabicyclo[1.1.0]butan-Derivat mit Schmetterlingsstruktur, das auch beim Erhitzen von **1** gebildet wird.

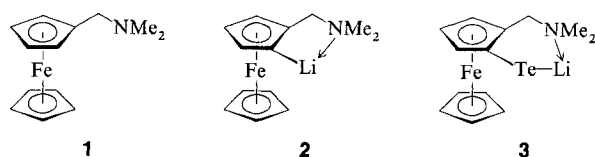


R. P. Tan, N. M. Comerlato,
D. R. Powell, R. West*

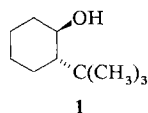
Angew. Chem. **1992**, *104*, **1251**...1252

Reaktion von Tetramesityldisilen mit As_4 : Synthese und Struktur eines neuartigen tricyclischen Arsen-Silicium-Ringsystems

Isolierbare, wohl definierte Alkalimetalltellurolate – von Interesse für die organische Synthese wie für die Herstellung von Übergangsmetalltelluriden – sind nur mit sperrigen organischen Resten bekannt. Durch Lithiierung und Chalcogenierung konnte jetzt aus **1** in quantitativer Ausbeute über die Zwischenstufe **2** das Tellurolat **3** gewonnen werden. Folgereaktionen zeigen die Nützlichkeit derartiger Tellurolate.



Ein preiswertes, dem 8-Phenylmenthol vergleichbares Auxiliar ist *trans*-2-*tert*-Butylcyclohexanol **1**, das unter Verwendung des Isoinversionsprinzips und der Struktur-Selektivitäts-Beziehung der Cyclohexanol-Auxiliare strukturminimiert und Induktionspotential-optimiert wurde. Die Herstellung beider Enantiomere von **1** ist durch enzymatische Verseifung aus einem technischen Produkt im präparativen Maßstab einfach möglich.



H. Gornitzka, S. Besser,
R. Herbst-Irmer, U. Kilmann,
F. T. Edelmann*

Angew. Chem. **1992**, *104*, **1252**...1253

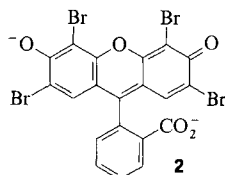
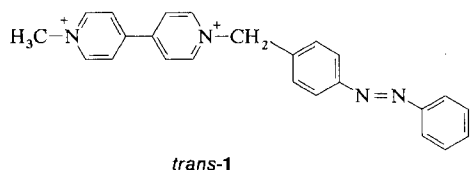
Chelatstabilisierung eines monomeren Lithiumtellurolats

P. Esser, H. Buschmann,
M. Meyer-Stork, H.-D. Scharf*

Angew. Chem. **1992**, *104*, **1254**...1255

trans-2-*tert*-Butylcyclohexanol, ein einfaches, selektivitätsoptimiertes Cyclohexanol-Auxiliar

Die reversible photoinduzierte *cis-trans*-Isomerisierung der Azobenzoleinheit in **1** kann zusammen mit den deutlich unterschiedlichen Assoziationskonstanten des *cis*- und des *trans*-Isomers für die Bindung von **1** an Eosin Y **2** ($K = 38000$ bzw. 3000 M^{-1}) dazu genutzt werden, einen molekularen Schalter zu konstruieren, bei dem Bildung und Zerfall des Komplexes aus **1** und **2** lichtgesteuert sind. Derartige photoschaltbare Funktionseinheiten haben Bedeutung für die Informationsspeicherung und Signalverarbeitung auf molekularer Ebene.

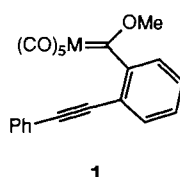


I. Willner*, S. Marx, Y. Eichen

Angew. Chem. **1992**, *104*, **1255**...1257

Photoschaltbare Assoziation eines Azobenzol-Bipyridinium-Paars mit Eosin: photostimulierte „Ein/Aus“-Gastbindung

Die Verknüpfung von Alkin- und Carbenligand läßt sich unterdrücken, wenn die beiden Liganden wie in **1**, $M = \text{Mo}, \text{W}$, durch eine starre C_2 -Brücke verbunden sind. Die Chromverbindung **1**, $M = \text{Cr}$, ist reaktiver als ihre höheren Homologen: Sie geht – möglicherweise über eine Zweikern-Zwischenstufe – eine zweifache Alkininsertion in die Metall-Carben-Bindung ein, an die sich eine „Carben-dimerisierung“ zum Chrysengerüst anschließt.

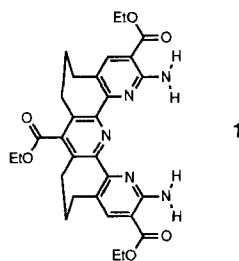


K. H. Dötz*, T. Schäfer, F. Kroll,
K. Harms

Angew. Chem. **1992**, *104*, **1257**...1259

Alkin(carben)-Komplexe: Stabilisierung einer Zwischenstufe der Carbenanellierung

Durch Wasserstoffbrückenbindungen Ordnung schaffen – und zwar eine, die produktiv zur Herstellung neuer molekularer Materialien genutzt werden kann, das gelang mit dem durch zwei Trimethylenbrücken in seiner konformativen Beweglichkeit eingeschränkten und mit CO_2Et -Gruppen funktionalisierten Terpyridin **1**. Es bildet im Festkörper eine α -Helixstruktur, bei der in definierten Abständen eine CO_2Et -Gruppe nach außen ragt.



C.-Y. Huang, V. Lynch, E. V. Anslyn*

Angew. Chem. **1992**, *104*, **1259**...1261

Ein organischer Festkörper mit α -Helix-artigen Säulen aus verdrehten monomeren Terpyridin-Derivaten

Den Pool der hochungesättigten Eicosanoide nutzen weibliche Gameten mariner Braunalgen zur Biosynthese ihrer Pheromone Ectocarpin **A** und Dictyoten **B**. Höhere Pflanzen synthetisieren dieselben Verbindungen aus mehrfach ungesättigten C₁₂-Fettsäuren.

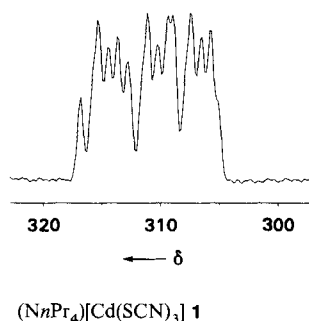


K. Stratmann, W. Boland*, D. G. Müller

Angew. Chem. **1992**, 104, **1261**...1263

Pheromone mariner Braunalgen; ein neuer Zweig des Eicosanoidstoffwechsels

Die Zahl der über das N-Atom koordinierten Thiocyanatoliganden ist nur eine aus einer ganzen Fülle von Informationen, die dem ¹¹³Cd-Festkörper-NMR-Spektrum von **1** entnommen werden können. So scheint beispielsweise auch die Aufspaltung der gut aufgelösten Multiplettsignale (Bild rechts), die von direkten und indirekten ¹¹³Cd, ¹⁴N-Kopplungen herrührt, ein direktes Maß für die Cd-N-Abstände zu sein. Lösungs-NMR-Spektren von Metallthiocyanaten liefern dagegen nur sehr wenige Strukturinformationen.

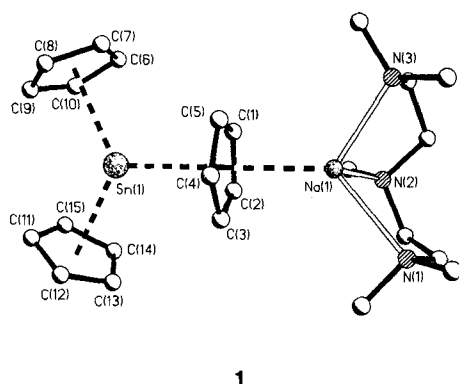


K. Eichele, R. E. Wasylischen*

Angew. Chem. **1992**, 104, **1263**...1265

Indirekte ¹¹³Cd, ¹⁴N-Kopplungen zur Strukturuntersuchung von Thiocyanato-Cadmium-Komplexen im Festkörper

Ein Organozinn(II)-Anion mit drei η⁵-gebundenen Cp-Liganden und einem trigonal-planar umgebenen Sn-Atom liegt in der Titelverbindung **1** (Strukturmodell rechts) vor, die aus CpNa, [Cp₂Sn] und PMDETA im Molverhältnis 1:1:1 erhältlich ist. Dieses [Cp₃Sn]⁻-Ion ist über eine μ-η⁵-Cp-Brücke an das Na⁺-Ion gebunden. Aufgrund intermolekularer C(H) ... Na-Wechselwirkungen liegt **1** als polymeres Netzwerk vor. PMDETA = (Me₂NCH₂CH₂)₂NMe.

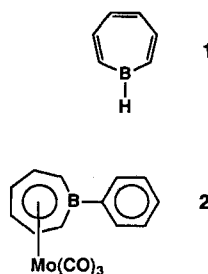


M. G. Davidson, D. Stalke, D. S. Wright*

Angew. Chem. **1992**, 104, **1265**...1267

[(η⁵-Cp)₂Sn(μ-η⁵-Cp)Na · PMDETA], eine Verbindung mit einem trigonal-planaren, „schaufelradförmigen“ Triorgano-stannat-Ion

Ein siebengliedriges aromatisches Ringsystem enthält nach NMR-spektroskopischen Befunden 1H-Borepin **1**, die langgesuchte Stammverbindung der Borepine. **1** kann durch Cl-H-Austausch aus dem entsprechenden Chlorborepin und Tributylstannan erzeugt werden. Der Borepinring kann in Übergangsmetallkomplexen als η⁷-koordinierender Ligand fungieren, wie die Strukturdaten von **2** nahelegen.

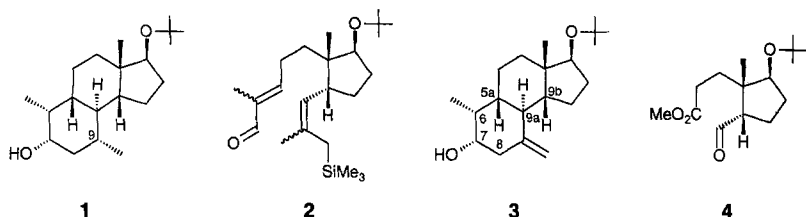


A. J. Ashe III*, J. W. Kampf, Y. Nakadaira*, J. M. Pace

Angew. Chem. **1992**, 104, **1267**...1269

Aromatische Borheterocyclen: Erzeugung von 1H-Borepin und Struktur von Tricarbonyl(1-phenylborepin)molybdän

In wenigen Schritten gelingt die Synthese des BCD-Teils methylsubstituierter Steroide wie **1** aus dem Aldehyd **4**. Zentraler Schritt der Synthese ist die im Titel genannte Tandem-Reaktion von **2** nach **3**, die – mit unterschiedlicher Stereoselektivität – durch Me₃SiOTf oder EtAlCl₂ als Mediatoren ermöglicht wird.

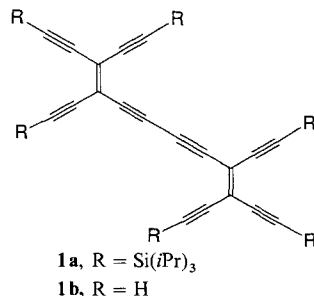


L. F. Tietze*, M. Rischer

Angew. Chem. **1992**, 104, **1269**...1270

Die Tandem-Sakurai-Carbonyl-En-Reaktion: eine neue hochstereoselektive sequentielle Transformation und ihre Anwendung bei der Synthese von Steroidderivaten

Die oxidative Kupplung eines Tetraethinyl-ethen-Derivates mit einer einzigen freien Ethinyl-Funktion lieferte das Silyl-geschützte Derivat **1a**, das durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert und zum ersten $C_{20}H_6$ -Isomer **1b** protodesilyliert wurde. Die ausgedehnte π -Elektronen-Delokalisation in dem neuen kreuzkonjugierten System wurde durch UV/VIS-Spektroskopie nachgewiesen.



A. M. Boldi, J. Anthony, C. B. Knobler, F. Diederich*

Angew. Chem. **1992**, 104, **1270**...1273

Neue, von Tetraethinylethen abgeleitete, kreuzkonjugierte Verbindungen

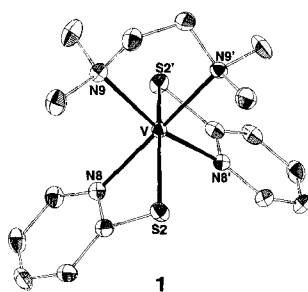
Sehr aktiv, selektiv und produktiv ist ein Ni/MgO-Katalysator bei der Methan-konvertierung, der bei relativ niedrigen Temperaturen (300–700 °C) H_2 und CO im Molverhältnis 2:1 liefert. Durch die hohe Aktivität des Katalysators ist es möglich, bei hohen Raumgeschwindigkeiten (kurze Verweilzeiten) und damit im kinetisch kontrollierten Bereich zu arbeiten.

V. R. Choudhary*, A. S. Mamman, S. D. Sansare

Angew. Chem. **1992**, 104, **1273**...1274

Die selektive Oxidation von Methan zu CO und H_2 an Ni/MgO bei niedrigen Temperaturen

Einer der sehr seltenen Thiolatovanadium(II)-Komplexe, $[V(tmeda)(pyt)_2]$ **1**, entstand bei der Umsetzung von Natriumpyridin-2-thiolat $[Na(pyt)]$ mit $[VCl_2(tmeda)_2]$. Durch den kleinen Bißwinkel der pyt^- -Liganden ist das Vanadiumzentrum in **1** verzerrt oktaedrisch umgeben. Eine ungewöhnliche $\mu_2-\eta^1:\eta^2$ -Koordination dieses Liganden konnte in den zweikernigen Komplexen $[Na(thf)_2V(pyt)_4]$ und $[V_2O_2(pyt)_4]$ **2** beobachtet werden, wobei die pyt^- -Brücke in **2** unsymmetrisch ist.

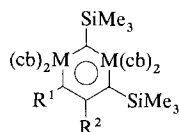


J. G. Reynolds*, S. C. Sendlinger, A. M. Murray, J. C. Huffman, G. Christou*

Angew. Chem. **1992**, 104, **1275**...1277

Pyridin-2-thiolatokomplexe von V^{II} , V^{III} und V^{IV} mit ungewöhnlichen Strukturmerkmalen

Insertion eines Alkins in eine Metall- μ -Alkyldin-Bindung führte zu den sechsgliedrigen Dimetallacyclen **1** und **2** ($M = Nb, Ta$), bei denen – vor allem im Fall von **2** – spektroskopische und strukturelle Daten für eine Formulierung als Dimetallabenzol-Derivate sprechen. cbH = Carbazol.



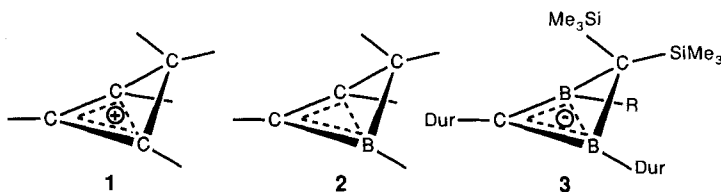
1, $R^1 = R^2 = Et$
2, $R^1 = SiMe_3$, $R^2 = H$

R. D. Profflet, P. E. Fanwick, I. P. Rothwell*

Angew. Chem. **1992**, 104, **1277**...1278

1,3-Dimetallabenzol-Derivate von Niob und Tantal

Entschirmung des trikoordinierten C-Atoms, eine Ringinversionsbarriere von ca. 8 kcalmol⁻¹ (für die Stammverbindung von **1** hatten Olah et al. 8.4 kcalmol⁻¹ ermittelt), ein kurzer B-B-Abstand und eine Faltung wie in **1** und **2** (Substituenten hier nicht spezifiziert) belegen die Homoaromatizität von **3**. Sehr ähnliche Daten wurden für die Stammverbindung $C_2B_2H_5^-$ durch ab-initio-Rechnungen erhalten. R = Ph, 2,3,5,6-Me₄C₆H (Dur).

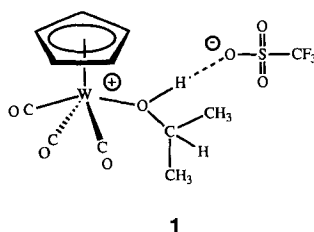


P. Willershausen, C. Kybart, N. Stamatis, W. Massa, M. Bühl, P. von R. Schleyer, A. Berndt*

Angew. Chem. **1992**, 104, **1278**...1280

Homodiboriranide, die einfachsten negativ geladenen Homoarene

Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei der Hydrierung von Aldehyden und Ketonen durch Hydridokomplexe und Säuren scheint die H^- -Übertragung vom Komplex auf die protonierte Carbonylverbindung zu sein. Der entstehende Alkohol ist dabei zunächst als Komplexligand gebunden, wie durch die Röntgenstrukturanalyse des Alkoholkomplexes **1** gezeigt werden konnte.



J.-S. Song, D. J. Szalda, R. M. Bullock*, C. J. C. Lawrie, M. A. Rodkin, J. R. Norton*

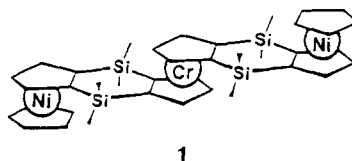
Angew. Chem. **1992**, 104, **1280**...1282

Hydridübertragung durch Hydridokomplexe, ionische Hydrierung von Aldehyden und Ketonen sowie Struktur eines Alkoholkomplexes

Chemical structure of compound **1**, a dendritic molecule. It features a central bromine atom (Br) attached to a phenyl ring. This phenyl ring is connected via an ether linkage to a biphenyl system. The biphenyl system is further connected via ether linkages to a central core, which is a 1,3,5-trisubstituted benzene ring. This central ring is also connected via ether linkages to three additional phenyl rings, each of which is further substituted with a bromine atom (Br).

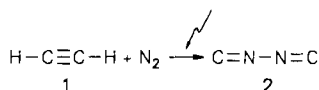
Angew. Chem. **1992**, *104*, 1282...1285

Für molekulare magnetische Materialien ist **1** der Prototyp eines Stapels, in dem verschiedene paramagnetische Bausteine stufenweise kovalent verknüpft sind. Die Verknüpfung führt zu Antiferromagnetismus. **1** ist als Bruchstück eines Polymers aufzufassen, hat aber den Vorzug, daß es einheitlich zusammengesetzt ist und sich auch in Lösung, z.B. mit Cyclovoltammetrie und NMR-Spektroskopie, untersuchen läßt.



Angew. Chem. **1992**, *104*, 1285...1287

Schon vor vier Jahren glaubte man, Diisocyan 2 isoliert zu haben. Die Substanz erwies sich aber dann als das Isomer Cyanisocyan. Durch Mikrowellenentladung in einem Gemisch aus Acetylen **1** und Stickstoff gelang nun die Erzeugung von **2**. Dabei werden beide Molekülarten in die Einzelatome gespalten und diese rekombinieren unter anderem zu **2**.



Angew. Chem. **1992**, *104*, 1287...1289

Neue Bücher

A. K. Powell
Angew. Chem. **1992**, *104*, 1290

K. Mislow
Angew. Chem. **1992**, *104*, 1290

H. Oppermann
Angew. Chem. **1992**, *104*, 1291

Bezugsquellen A-309

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

In den nächsten Heften werden unter anderem folgende Aufsätze erscheinen:

A-294

Dynamische Lösungsmittelleffekte bei Elektronenübertragungsreaktionen
H. Heitele

Emil Fischers Konfigurationsbeweis der Glucose – ein Rückblick nach 100 Jahren
F. W. Lichtenthaler

Kohlenhydrate als chirale Auxiliare in der stereoselektiven Synthese
H. Kunz und K. Rück

Kolloidale Halbleiter-Q-Teilchen: Chemie im Übergangsbereich zwischen Festkörper und Molekül
H. Weller

Superelektrophile
G. A. Olah

Sequentielle Transformationen in der Organischen Chemie
L. F. Tietze und U. Beifuss

Computerunterstützte direkte Lösung chemischer Probleme
I. Ugi et al.

Meeresmetaboliten und die Komplexierung von Metall-Ionen: Tatsachen und Hypothesen
G. Pattenden und J. P. Michael

Die Photochemie stilbenoider Systeme und ihre materialwissenschaftlichen Aspekte
H. Meier

Defektchemie – Transport und Reaktionen im festen Zustand
J. Maier

ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

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

Chefredaktion: Peter Göllitz

Redaktion: Gerhard Karger, Gudrun Walter,
Elisabeth Weber (Chefin vom Dienst), Eva Schweikart
(Redaktionsassistentin)

Sekretariat: Claudia Heilmann

Herstellung: Margitta Schmitt

Anzeigen: Norbert Schippel

Redaktion:
Postfach 10 11 61, W-6940 Weinheim
Tel. (0 62 01) 60 23 15 · Telefax (0 62 01) 60 23 28
E-Mail Z16@DHDURZ2 in Earn Bitnet

Anzeigenabteilung:
Postfach 10 11 61, W-6940 Weinheim
Tel. (0 62 01) 60 23 12 · Telefax (0 62 01) 60 23 28

Verlag:
VCH, Postfach 10 11 61, W-6940 Weinheim
Tel. (0 62 01) 602-0 · Telefax (0 62 01) 60 23 28
Telex 4 65 516 vchwh d

Erscheinungsweise: Monatlich.

Bezugspreise (incl. Versandkosten; für 1993 in Klammern):

Jahresbezugspreis	DM 870.00 (940.00)
Einzelheft	DM 83.00 (90.00)
Für Mitglieder der Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh):	
Institutionelle Mitglieder	DM 770.00 (840.00)
Ordentliche Mitglieder	DM 280.00 (288.00)
Studentische Mitglieder	DM 125.00 (128.00)

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 chlorfrei gebleichtem Papier.

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