

# ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben  
von der Gesellschaft  
Deutscher Chemiker

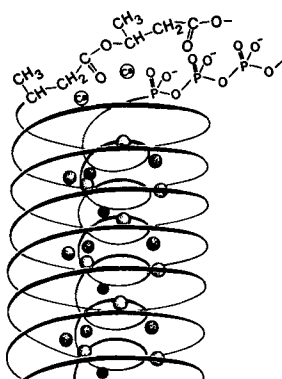
105 (1993) 4

**Das Titelbild zeigt** eine spektrale „Landschaft“ aus den Fluoreszenzanregungsspektren einzelner Perylenmoleküle in einem Polyethylenfilm. Jeder „Berg“ repräsentiert die Fluoreszenz eines Moleküls. Um dieses Landschaftsbild zu malen, muß der Laser in der Frequenz durchgestimmt (6.1 GHz, von rechts unten nach links oben verlaufende Achse) und räumlich über die Probe gefahren werden (23 µm, senkrecht dazu verlaufende Achse). Dieses Bild ist eines der Ergebnisse einiger spektakulärer Arbeiten der letzten Jahre, in denen einzelne Moleküle in kondensierter Materie durch optische Spektroskopie charakterisiert werden konnten. Mehr über dieses faszinierende Forschungsgebiet – einzelne Moleküle in ihrer jeweils spezifischen Umgebung charakterisieren zu können, dürfte der Traum vieler Chemiker sein – berichten W. E. Moerner und T. Basché auf S. 537 ff.



## Aufsätze

**Ideale Speicherstoffe** sind hochmolekulare Polyhydroxysäuren in Mikroorganismen, wobei die am häufigsten vorkommende, die Poly-(R)-3-hydroxybuttersäure P(3-HB), auch niedermolekular in Membranen nachgewiesen wurde. Man vermutet, daß sie mit Ca-Ionen und einem Polyphosphat einen Ionenkanal bildet (Bild rechts), in dem Substanzen durch Membranen transportiert werden könnten. Bereits biotechnologisch hergestellt wird ein Copolymer aus P(3-HB) und Hydroxyvaleriansäure, das biologisch vollständig abbaubar ist.



H.-M. Müller, D. Seebach\*

*Angew. Chem.* **1993**, 105, **483**... 509

Poly(hydroxyfettsäureester), eine fünfte Klasse von physiologisch bedeutsamen organischen Biopolymeren?

**Elementare Funktionen des menschlichen Gehirns nachzuvollziehen** ist das Ziel bei der Entwicklung künstlicher neuronaler Netze. Mit solchen Netzen ist es beispielsweise möglich, Ähnlichkeiten zweier Objekte zu erkennen, Objekte zu klassifizieren, Eigenschaften eines Objekts aus anderen Eigenschaften abzuleiten und komplexe Zusammenhänge unter Erhaltung der Information in vereinfachter Form abzubilden. In der Chemie wurden neuronale Netze bereits zur Prozeßkontrolle, für das Aufstellen von Struktur-Spektren-Beziehungen und für die Vorhersage der chemischen Reaktivität oder der Sekundärstruktur von Proteinen verwendet.

J. Gasteiger\*, J. Zupan\*

*Angew. Chem.* **1993**, 105, **510**... 536

Neuronale Netze in der Chemie

Eine wirklich lokale Sonde zum Studium von Wirt-Gast-Wechselwirkungen steht mit der optischen Spektroskopie von einzelnen Dotierungsmolekülen in Festkörpern erstmals zur Verfügung. Die selektive Empfindlichkeit eines einzelnen Dotierungsmoleküls gegenüber seiner spezifischen lokalen Umgebung und damit auch gegenüber externen Störungen wurde in jüngsten Experimenten – meistens am System Pentacen in *p*-Terphenyl – genutzt. In diesen Experimenten wurde eine Vielfalt neuer, faszinierender Phänomene untersucht, z.B. die spektrale Diffusion einzelner Moleküle.

W. E. Moerner\*, T. Basché\*

*Angew. Chem.* **1993**, 105, **537**...557

Optische Spektroskopie von einzelnen Dotierungsmolekülen in Festkörpern

Die Gleichgewichtskonzentration an Punktfehlern spielt eine wichtige Doppelrolle für die Chemie im Festkörper: Sie bestimmt, wie im ersten Teil des Übersichtsartikels gezeigt, das chemische Verhalten und die Abweichung von der stöchiometrischen Zusammensetzung im Gleichgewicht und darüber hinaus – gemeinsam mit der Beweglichkeit als kinetischer Größe – auch die Geschwindigkeit von Vorgängen im Festkörper. Dies ist von grundlegender Bedeutung, da beispielsweise Festkörperreaktionen in der Regel an Grenzflächen beginnen und sich über chemischen Transport ins Innere fortpflanzen. Bei der Beschreibung derartiger Prozesse kommt der Ortskoordinate enorme Bedeutung zu.

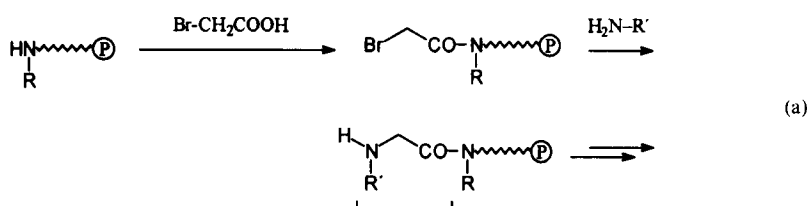
J. Maier\*

*Angew. Chem.* **1993**, 105, **558**...571

Defektchemie: Zusammensetzung, Transport und Reaktionen im festen Zustand – Teil II: Kinetik

## Highlights

N-substituierte Oligoglycine – Peptide genannt – können ohne geschützte Monomerbausteine und ohne Entschützung gemäß (a) in guten Ausbeuten und Reinheiten hergestellt werden. Sie sollten für das Screening nach neuen Leitstrukturen für Arzneimittel von großem Nutzen sein.

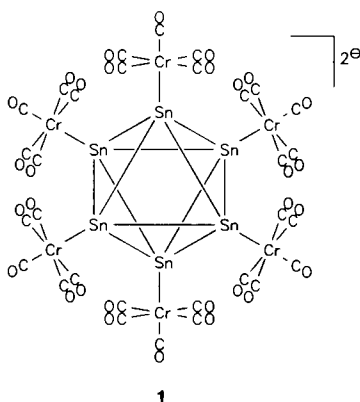


H. Kessler\*

*Angew. Chem.* **1993**, 105, **572**...573

Peptide – Schlüsselverbindungen für einen neuen Weg zur Entwicklung von pharmazeutischen Wirkstoffen

Meist nur durch unübersichtliche Eintopfsynthesen, in denen viele Bindungen gelöst und neu geknüpft werden müssen, sind polyedrische Verbindungen von Kohlenstoff-Homologen zugänglich, wobei die wenigen bekannten vorwiegend  $[n]$ Prismenstrukturen haben. Hauptgruppenelement-Cluster mit Oktaedergerüst waren bisher nur von Bor bekannt; die Synthese von  $[\text{Sn}_6\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_6]^{2-}$  1 von Huttner et al. (*Angew. Chem.* **1993**, 105, 295) zeigt, daß auch oktaedrische Gerüste mit Elementen der 4. Hauptgruppe stabil sein können.



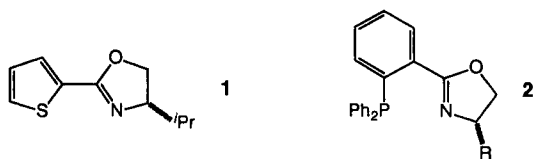
M. Weidenbruch\*

*Angew. Chem.* **1993**, 105, **574**...575

Verbindungen mit Silicium-, Germanium- und Zinnpolyedern: der erste oktaedrische Zinncluster

**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 pending at Deerfield Beach FL 33441. Annual subscription price: US\$ 675.00/725.00 (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.

**Sind die Tage von  $C_2$ -symmetrischen Liganden als chirale Induktoren gezählt?**  
Man könnte dies meinen, wenn man erfährt, daß die Liganden **1** und **2** in Pd-katalysierten allylischen Substitutionen Rekordselektivitäten erzielten (A. Pfaltz et al., dieses Heft, S. 614f.). Die Ergebnisse lassen darauf schließen, daß nicht nur sterische, sondern auch stereoelektronische Effekte bei diesen Reaktionen wichtig sind.



O. Reiser\*

*Angew. Chem.* **1993**, *105*, **576**... 578

Palladium-katalysierte, enantioselektive allylische Substitutionen

## Correspondenz

**Ammoniak aus Stickstoff und Wasser** durch Bestrahlung in Gegenwart einzelner Metalloxid-Pulver als Katalysatoren synthetisieren zu können, das wurde seit 1977 mehrfach publiziert, in einer Zuschrift von Edwards et al. im vergangenen Jahr (*Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1662) aber in Zweifel gezogen. Gegenrede und Verteidigung sollten unsere Leser in die Lage versetzen, sich selbst ein Bild zu machen. Angesichts der Bedeutung der Reaktion, über deren einfache (?) Stöchiometrie schon keine Einigkeit besteht, ist die Diskussion zu begrüßen.

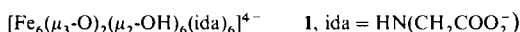
V. Augugliaro\*, J. Soria  
L. Palmisano, M. Schiavello\*, A. Sclafani  
J. A. Davies, J. G. Edwards\*

*Angew. Chem.* **1993**, *105*, **579**... 582

On the Heterogeneous Photoreduction of  $N_2$  with  $H_2O$

## Zuschriften

**Nur  $\mu_3$ -Oxo- und  $\mu_2$ -Hydroxo-Brückenliganden** kennzeichnen die Struktur des Cluster-Anions **1**, das als sehr gut lösliches K- oder Na-Salz in Wasser hergestellt werden konnte. Die Struktur von **1** kann als zwei zueinander parallele,  $\mu_3$ -Oxo-überbrückte,  $\mu_2$ -Hydroxo-verbrückte  $Fe_3$ -Dreiecke oder als zwei  $Fe_4$ -Schmetterlingsstrukturen mit gemeinsamen Flügelspitzen betrachtet werden. **1** ist durch mehr kurze Fe-Fe-Abstände als alle anderen ähnlichen Verbindungen charakterisiert und zeigt bei tiefen Temperaturen einen plötzlichen steilen Anstieg des effektiven magnetischen Moments  $\mu_{eff}$ , der noch weitgehend unverstanden ist.

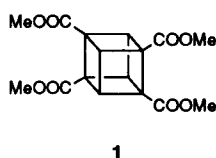


C. J. Harding, R. K. Henderson,  
A. K. Powell\*

*Angew. Chem.* **1993**, *105*, **583**... 585

Ein neuer Typ von sechskernigem Hydroxo(oxo)eisen(III)-Cluster

**In einem Schritt und in 60% Ausbeute** konnte die Cubantetracarbonsäure **1**, H statt Me, durch Bestrahlung einer Mischung aus Oxalylchlorid und Cubanmonocarbonsäure erhalten werden. Diese photochemische Chlorcarbonylierung von Cubanen erfolgt bevorzugt in  $\beta$ - und  $\gamma$ -Positionen und macht substituierte Cubane zugänglich, die durch *ortho*-Metallierung nicht oder nur schwierig erhältlich sind.

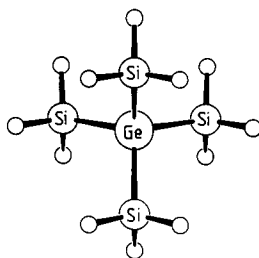


A. Bashir-Hashemi\*

*Angew. Chem.* **1993**, *105*, **585**... 586

Photochemische Carboxylierung von Cubanen

**In zweistufiger Synthese als stabile Verbindung** ist  $Ge(SiH_3)_4$  zugänglich, das als Prozeßgas für die Erzeugung von photovoltaischen Zellen aus a-SiGe:H-Legierungsdünnschichten interessant ist. Das außergewöhnliche  $^{29}Si$ -NMR-Spektrum sowie eine Elektronenbeugungsanalyse beweisen die hochsymmetrische Molekülstruktur (Bild rechts).

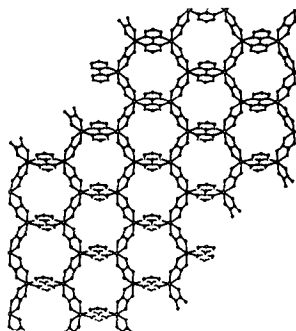
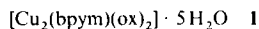


T. Lobreyer, H. Oberhammer,  
W. Sundermeyer\*

*Angew. Chem.* **1993**, *105*, **587**... 588

Synthese und Struktur von Tetrasilagerman,  $Ge(SiH_3)_4$ , und weiteren Silylgermanen

Ein ungewöhnliches zweidimensionales Geflecht aus Cu<sup>II</sup>-Ionen, die über Oxalato(ox)- und Bipyrimidin(bpym)-Liganden zu ringförmigen Hexameren verbrückt sind, bildet Komplex **1** (Bild rechts). Daß zwischen den Metall-Ionen antiferromagnetische Austauschwechselwirkungen vorliegen, belegen temperaturabhängige Suszeptibilitätsmessungen.

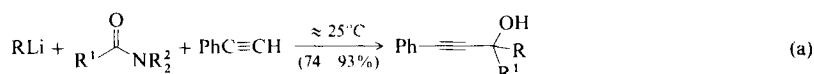


G. De Munno, M. Julve\*, F. Nicolo', F. Lloret, J. Faus, R. Ruiz, E. Sinn

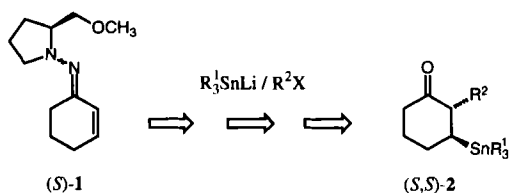
*Angew. Chem.* **1993**, *105*, **588**... 590

2,2'-Bipyrimidin(oxalato)kupfer(II)-Komplexe: vom einkernigen Komplex zum zweidimensionalen Schichtpolymer

In guten bis sehr guten Ausbeuten lassen sich Propargylalkohole bei Raumtemperatur mit einer neuen Eintopfreaktion herstellen [Gl. (a)]. Die Reihenfolge der Zugabe der Reaktanten ist dabei sehr wichtig – die Organolithiumverbindung muß zu Phenylacetylen und einem Amid, das auch als Lösungsmittel fungiert, gegeben werden, sonst sinken die Ausbeuten drastisch.



In Gesamtausbeuten bis 80% sind hoch enantiomerenreine, 2-substituierte *trans*-3-Trialkylstannylcyclohexanone (*S,S*)-**2** und deren Enantiomere (*R,R*)-**2** (*de* ≥ 98%, *ee* = 85–≥ 96%) durch Michael-Addition von Trialkylstannyllithium-Verbindungen an Cyclohexanon-SAMP-Hydrason (*S*)-**1** bzw. (*R*)-**1** und  $\alpha$ -Alkylierung in einem Tandemprozeß nach oxidativer Abspaltung des Auxiliars zugänglich. R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> beispielsweise Me, *n*Bu.



J. R. Hwu\*, G. H. Hakimelahi, F. F. Wong, C. C. Lin

*Angew. Chem.* **1993**, *105*, **591**... 592

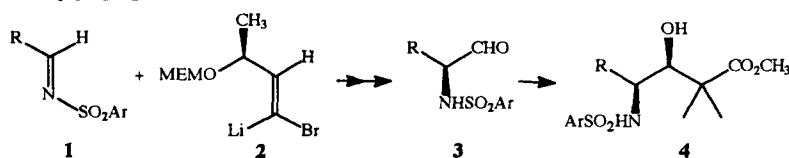
Eintopfsynthese von Propargylalkoholen aus Organolithium-Reagentien, *N,N*-disubstituierten Amidinen und Acetylenen

D. Enders\*, K.-J. Heider, G. Raabe

*Angew. Chem.* **1993**, *105*, **592**... 595

Diastereo- und enantioselective Synthese von 2-substituierten 3-Trialkylstannylcyclohexanonen durch Michael-Addition von Trialkylstannyllithium an Cyclohexanon-SAMP-Hydrason

Mit Enantiomerenüberschüssen von 93 bis 96% können *N*-geschützte  $\alpha$ -Aminoaldehyde **3**, nützliche Synthesebausteine, durch Addition des Vinylans 2 an *N*-Alkylidensulfonamide **1** nach Ozonolyse der olefinischen Doppelbindung erhalten werden. Die Aldehyde **3** lassen sich in Mukaiyama-Aldol-Reaktionen unter vollständiger Chelatkontrolle zu den Estern **4** umsetzen. R beispielsweise C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, 4-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, MEM = CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>, Ar = 2,4,6-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>.



M. Braun\*, K. Opdenbusch

*Angew. Chem.* **1993**, *105*, **595**... 597

Asymmetrische Synthese von  $\alpha$ -Aminosäuren und *N*-geschützten  $\alpha$ -Aminoaldehyden durch Addition chiraler Vinylanionen an Sulfonylimine

Nahezu reguläre Tc<sub>6</sub>-Oktaeder mit umhüllenden Würfeln aus Chalcogenatomen X (X = S, Se) bilden das charakteristische Strukturelement in ternären Alkalimetalltechnetiumchalcogeniden. Die Tc<sub>6</sub>X<sub>8</sub>-Einheiten sind über X- oder X<sub>2</sub>-Brücken (Bild rechts, gezeigt ist jeweils noch ein Brücken-X-Atom) dreidimensional zu Gerüststrukturen verknüpft und die Alkalimetall-Ionen in geeigneten Lücken eingelagert.

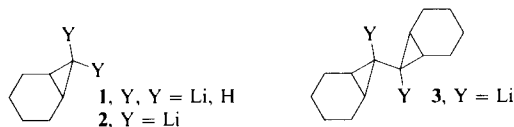


W. Bronger\*, M. Kanert, M. Loevenich, D. Schmitz, K. Schwochau

*Angew. Chem.* **1993**, *105*, **597**... 599

[Tc<sub>6</sub>X<sub>8</sub>]-Cluster in ternären Technetiumchalcogeniden

**Die Umsetzung von 7,7-Dihalogenornorcaranen mit Lithium-4,4'-di-*tert*-butylbiphenyl bei  $-80^{\circ}\text{C}$  führt zu Gemischen, die neben 7-Lithionorcaran **1** und 7,7-Dilithionorcaran **2** überwiegend 7,7'-Dilithiobinorcaran **3** enthalten. Als Derivat von Cyclopropylmethyllithium ist **3** auffallend stabil.**

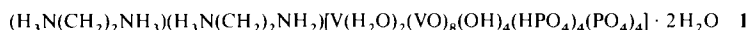
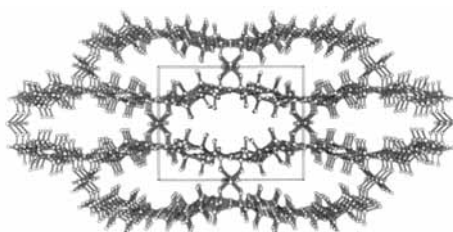


C. P. Vlaar, G. W. Klumpp\*

*Angew. Chem.* **1993**, *105*, **599**... 601

Reduktion geminaler Dihalogenocyclopropane mit Lithium-4,4'-di-*tert*-butylbiphenyl; Cyclopropylderivate von Dilithioethan und 1,2-Dilithioethan sowie Rückschlüsse auf die intermediären Lithium-Carbenoide

**Große Hohlräume mit separierten hydrophilen und hydrophoben Regionen** bilden sich beim Einschluß von anorganischen und organischen Kationen in der blauen Verbindung **1**, die durch Hydrothermalsynthese hergestellt wurde. Das Bild rechts zeigt die Struktur.

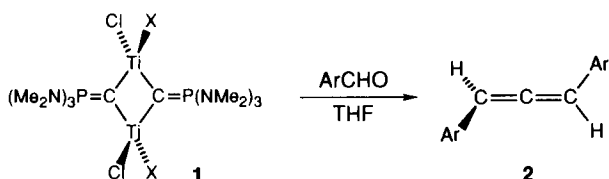


V. Soghomonian, Q. Chen,  
R. C. Haushalter\*, J. Zubietta\*

*Angew. Chem.* **1993**, *105*, **601**... 603

Ein aus Oktaedern, quadratischen Pyramiden und Tetraedern aufgebauter Festkörper mit Vanadiumphosphat-Gerüst und einem Hohlraumdurchmesser von 18.4 Å

**Verbindungen mit Charakteristika von Wittig- und Tebbe-Reagentien** sind die Titanacyclen **1** ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{NMe}_2$ ), die aufgrund ihrer Oxophilie an den P- und Ti-Zentren als Syntheseäquivalente für C-Atome fungieren können. In der Tat reagieren die Komplexe **1** mit elektronenreichen aromatischen Aldehyden ( $\text{Ar} = 4\text{-MeC}_6\text{H}_4, 4\text{-MeOC}_6\text{H}_4$ ) zu den Allenen **2**.

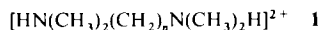
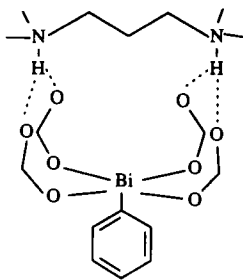


K. A. Hughes, P. G. Dopico, M. Sabat,  
M. G. Finn\*

*Angew. Chem.* **1993**, *105*, **603**... 605

$\text{Ti}^{\text{IV}}$ -Komplexe mit Brücken-Ylidliganden: Verbindungen mit zwei oxophilen Zentren und Reaktionen mit Aldehyden

**Mit der Länge der Kohlenstoffbrücke** zwischen den positiv geladenen Stickstoffzentren im Dikation **1** ändert sich auch die Koordinationssphäre des Bi-Zentrums im Titananion: Sie wechselt von quadratisch-pyramidal ( $n = 3$ , rechts schematisch gezeigt) nach pentagonal-pyramidal ( $n = 2$ ), was auf  $\text{N-H} \cdots \text{O}$ -Wasserstoffbrücken zurückgeführt werden kann.

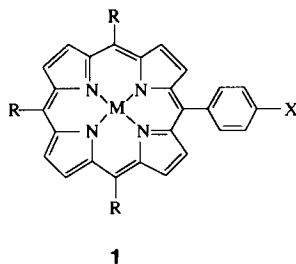


S. R. Breeze, S. Wang\*

*Angew. Chem.* **1993**, *105*, **605**... 607

Strukturveränderungen im Anion  $[\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4\text{Ph}]^{2-}$ : selektive Kation-Anion-Wechselwirkungen unter Beteiligung von Wasserstoffbrücken

**Hochselektiv ist die Erkennung und Spaltung von DNA** durch das Konjugat aus der chemischen Nuclease **1** und einem 19mer-Vektor. Dies zeigte die Umsetzung mit einem komplementären 35mer-Oligonucleotid, das auch den Startcodon von HIV-1-TAT enthält. Derartige reaktive Antisense-Oligonucleotide werden als potentielle antivirale Agentien untersucht.  $\text{M} = \text{Mn}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})$ ,  $\text{X} = \text{O}(\text{CH}_2)_4\text{C}(\text{O})\text{H}$ ,  $\text{R} = N\text{-Methylpyridinio}$ .

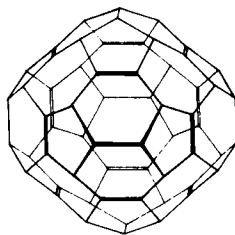


M. Pitié, C. Casas, C. J. Lacey,  
G. Pratviel, J. Bernadou, B. Meunier\*

*Angew. Chem.* **1993**, *105*, **607**... 609

Selektive Spaltung einer 35mer-Einzelstrang-DNA, die den Startcodon des TAT-Gens von HIV-1 enthält, durch ein maßgeschneidertes kationisches Manganoporphyrin-Konjugat

Eine effiziente und einfache Methode zur Synthese von zwei einheitlichen Buckminsterfulleren-Hydrierungsprodukten,  $C_{60}H_{18}$  und  $C_{60}H_{36}$ , bietet die Titelreaktion. Das Bild rechts zeigt eine wahrscheinliche, mit MM2-Rechnungen energieminierte Struktur von  $C_{60}H_{36}$ . Die Ergebnisse sind ein wichtiger Schritt zu einer präparativen Organischen Chemie von  $C_{60}$ .

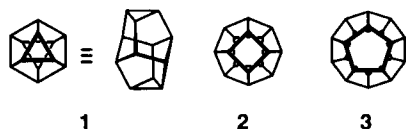


C. Rüchardt\*, M. Gerst, J. Ebenhoch, H.-D. Beckhaus, E. E. B. Campbell, R. Tellmann, H. Schwarz, T. Weiske, S. Pitter

*Angew. Chem.* **1993**, *105*, **609**... 611

Transferhydrierung und -deuterierung von Buckminsterfulleren  $C_{60}$  durch 9,10-Dihydroanthracen bzw. 9,9',10,10'-[D<sub>4</sub>]Dihydroanthracen

Hochsymmetrische Verbindungen wie **1–3** haben seit jeher ihren besonderen Reiz. Dodecahedran **3** wurde vor gut zehn Jahren erstmals synthetisiert, und jetzt gelang die Herstellung und Röntgenstrukturanalyse des  $C_{12}H_{12}$ -Kohlenwasserstoffs **1**. Er wurde aus einer aus der Synthese des Dodecahedrans bereits bekannten tetracyclischen Verbindung in vier Stufen synthetisiert. Der in Konstitution und Punktsymmetrie ungewöhnliche  $(CH)_{12}$ -Kohlenwasserstoff läßt auch ungewöhnliche chemische Eigenschaften erwarten. **2** harrt noch der ersten Synthese.

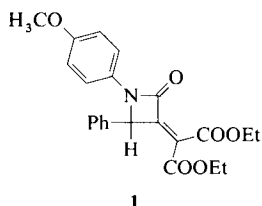


C.-H. Lee, S. Liang, T. Haumann, R. Boese, A. de Meijere\*

*Angew. Chem.* **1993**, *105*, **611**... 613

*p*-[3<sup>2</sup>.5<sup>6</sup>]Octahedran, der  $D_{3d}$ -symmetrische  $(CH)_{12}$ -Kohlenwasserstoff

Mit Schweineleber-Esterase wird im  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Diester **1** selektiv die zur Carbonylgruppe *Z*-ständige Estergruppe hydrolysiert. Die Weiterverseifung zur Dicarbonsäure gelingt mit wäßriger Natronlauge. Hingegen läßt sich, auch unter drastischen Bedingungen, **1** weder mit Basen noch mit Säuren in einem Schritt unter Erhaltung des  $\beta$ -Lactamrings hydrolysieren.

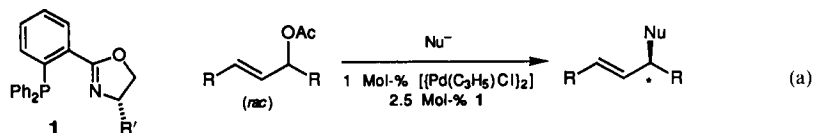


T. Schirmeister, H.-H. Otto\*

*Angew. Chem.* **1993**, *105*, **613**... 614

*E/Z*-Diastereoselektive enzymatische Hydrolyse von Estern und Diestern

Enantioselektivitäten bis zu 99% *ee* und ausgezeichnete Ausbeuten unter milden Reaktionsbedingungen konnten in der Pd-katalysierten allylischen Alkylierung [Gl. (a)] mit chiralen Liganden vom Typ **1** erzielt werden. Phosphinoaryldihydrooxazole **1** sind ausgehend von käuflichen chiralen Aminoalkoholen in enantiomerenreiner Form leicht zugänglich.  $HNu = H_2C(COOMe)_2$ ,  $H_2C(COMe)_2$ ,  $HC(NHAc)(COOEt)_2$ .

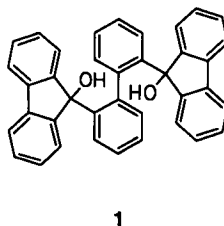


P. von Matt, A. Pfaltz\*

*Angew. Chem.* **1993**, *105*, **614**... 615

Chirale Phosphinoaryldihydrooxazole als Liganden in der asymmetrischen Katalyse: Pd-katalysierte allylische Substitution

Zur enantioselektiven Chlratratbildung und Sorption eignen sich die Enantiomere des neuartigen Atropisomers **1**. Racemisches **1** ist aus 2,2'-Dibrombiphenyl und Fluorenol leicht zugänglich; das (*S*)-(+)-Enantiomer läßt sich mit (–)-Fenchon unter Bildung eines schwerlöslichen Einschlußkomplexes abtrennen. Der Einsatz dieser Atropisomere in der Analytik und in der asymmetrischen Synthese zeichnet sich ab.

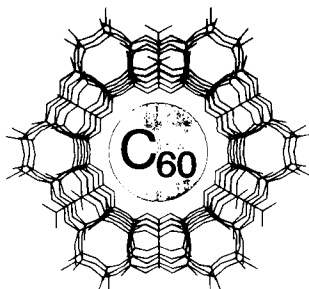


E. Weber\*, K. Skobridis, A. Wierig, S. Stathi, L. R. Nassimbeni, M. L. Niven

*Angew. Chem.* **1993**, *105*, **616**... 617

Ein neues atropisomeres Molekülgerüst zur wirksamen Enantiodifferenzierung

**Durch Beladung aus der Gasphase** kann  $C_{60}$  in Molekularsiebe eingelagert werden. Die Aufnahme von  $C_{60}$  in das Mikroporensystem der Aluminophosphate VPI-5 (Bild rechts) und  $AlPO_4\cdot 8$  wurde durch kombinierte Thermogravimetrie und Differentialthermoanalyse, IR-Spektroskopie und Sorptionsmessungen nachgewiesen. Erste NMR-Ergebnisse legen nahe, daß die freie isotrope Rotation von  $C_{60}$  in diesen Verbindungen eingeschränkt ist.

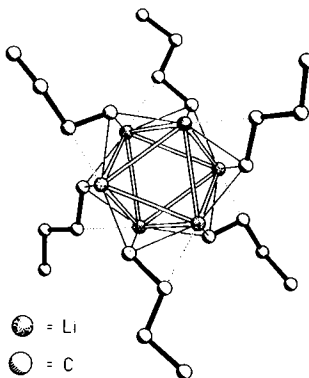


A. Gügel, K. Müllen, H. Reichert, W. Schmidt, G. Schön, F. Schüth\*, J. Spickermann, J. Titman, K. Unger

*Angew. Chem.* **1993**, 105, **618**... 619

Die Einlagerung von  $C_{60}$  in Molekularsiebe

**Als Hexamer liegt  $nBuLi$  auch im Kristall vor;** den gleichen Oligomerisierungsgrad fand man schon vor langem in Kohlenwasserstofflösungen. Sechs Li-Atome bilden ein verzerrtes Oktaeder, wobei sechs Dreiecksflächen von  $nBu$ -Gruppen überdacht werden (Bild rechts). Die ungewöhnliche Anordnung der  $\beta$ -C-Atome deutet auf Wechselwirkungen mit den Li-Atomen hin.  $tBuLi$  dagegen liegt im Kristall als  $T_d$ -symmetrisches Tetramer vor.

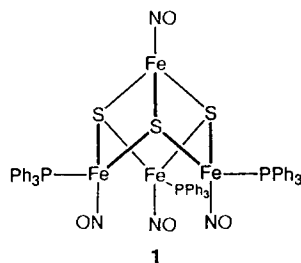


T. Kottke, D. Stalke\*

*Angew. Chem.* **1993**, 105, **619**... 621

Strukturen der klassischen Synthesereagentien  $(nBuLi)_6$  und  $(tBuLi)_4$  sowie vom metastabilen  $(tBuLi \cdot Et_2O)_2$

**Durch reduktive Desulfurierung von  $[Fe_4S_4(NO)_4]$  mit  $PPh_3$  erhält man den Cluster 1,** aus dem sich Modellverbindungen für Cofaktoren der Nitrogenase synthetisieren lassen sollten. 1 kann beispielsweise zum prismenförmigen  $[Fe_6S_6(NO)_6]^{2-}$  umgesetzt werden.

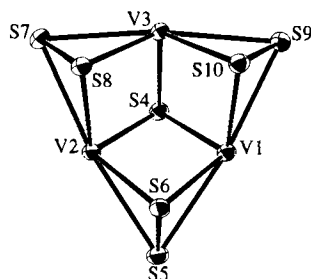


M. J. Scott, R. H. Holm\*

*Angew. Chem.* **1993**, 105, **621**... 623

Vierkernige quaderförmige und sechskernige prismenförmige Nitrosylsulfido-eisen-Cluster

**In der Mitte des  $V_3$ -Dreiecks von 1,** dessen Kanten asymmetrisch von drei  $S_2^{2-}$ -Liganden überbrückt sind, befindet sich ein  $\mu_3$ -Sulfidoligand (das Bild rechts zeigt die zentrale Einheit). Zusätzlich ist an jedes V-Atom ein Bipyridinligand terminal koordiniert. Diese Struktureinheit ist bei Vanadiumkomplexen neu.



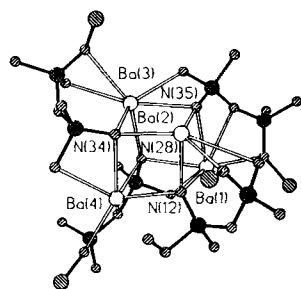
$[V_3S_7(bpy)_3]PF_6 \cdot 2 MeCN$  1

N. S. Dean, K. Folting, E. Lobkovsky, G. Christou\*

*Angew. Chem.* **1993**, 105, **623**... 625

Strukturell neuartige  $V^{III}$ -Komplexe mit zentraler  $[V_3(\mu_3-S)(\mu-S_2)_3]^+$ - oder  $[V_2(\mu-O)(\mu-SPh)_2]^{2+}$ -Einheit

**Wider Erwarten gut löslich** sind die zwei aus Bariumbis(trimethylsilyl)amid hergestellten Komplexe 1 und 2. Im Ba-N-Heterocuban 2 (Bild rechts, Methylgruppen weggelassen) werden vier der Ecken durch Imido-N-Atome der drei- bis fünfzähligen Phosphazenenliganden besetzt. Die Koordinationszahl der Ba-Atome variiert zwischen fünf und sieben.



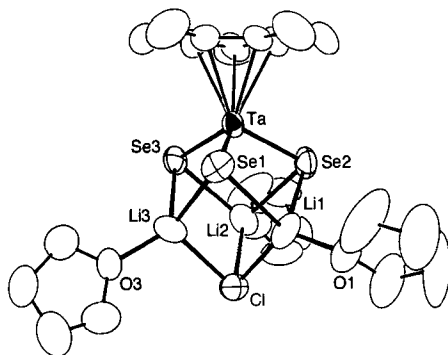
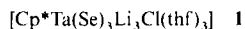
$[Ba\{N(SiMe_3)P(NMe_2)_2NP(NMe_2)_2N(SiMe_3)\}_2]$  1  
 $[BaNP(NMe_2)_2NP(NMe_2)_2NSiMe_3\}_4]$  2

S. K. Pandey, A. Steiner, H. W. Roesky\*, D. Stalke

*Angew. Chem.* **1993**, 105, **625**... 627

Die ersten solvensfreien Chelat- und Cuban-artigen Bariumkomplexe: effektive Sol-Gel-Bildner

Ein nahezu ideales würfelförmiges  $\text{TaSe}_3\text{Li}_3\text{Cl}$ -Gerüst enthält **1**, die erste Organometallverbindung mit drei Monoselenidoliganden. Die drei Li-Atome verbrücken jeweils zwei der Se-Liganden und werden selbst von dem Cl-Atom überdacht.

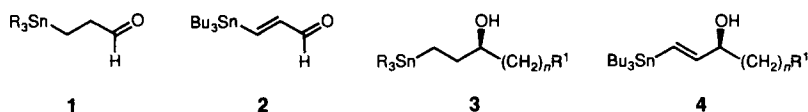


K. Tatsumi\*, H. Kawaguchi, K. Tani

*Angew. Chem.* **1993**, 105, **627**... 629

Neue Triselenidotantal-Halbsandwichkomplexe

Mit hoher Enantioselektivität können die Dialkylzink-Verbindungen  $[\text{R}^1(\text{CH}_2)_n]_2\text{Zn}$  unter Ti-Katalyse an die  $\beta$ -Stannylaldehyde **1** und **2** addiert werden, wobei die hochfunktionalisierten Produkte **3** bzw. **4** entstehen.  $\text{R} = \text{Me}$ ,  $\text{Bu}$ ;  $(\text{CH}_2)_n\text{R}^1$  beispielsweise Ethyl, Octyl,  $(\text{CH}_2)_4\text{Cl}$ .



W. Brieden, R. Ostwald, P. Knochel\*

*Angew. Chem.* **1993**, 105, **629**... 631

Enantioselektive katalytische Addition funktionalisierter Dialkylzinkverbindungen an  $\beta$ -stannylierte Aldehyde; eine einfache Methode zur Herstellung nicht-racemischer  $\beta$ - und  $\gamma$ -funktionalisierter sekundärer Alkohole

Planar und  $D_{6h}$ -symmetrisch ist das Benzol-Kation im Grundzustand. Dies ist das Resultat der Auswertung des ersten vollständig rotationsaufgelösten ZEKE-Photoelektronenspektrums. Die an den Rotationsparametern ablesbare Änderung der Ringstruktur bei der Ionisation von Benzol ist geringer als durch ab-initio-Rechnungen vorhergesagt. Die wegen der Entfernung eines Elektrons aus einem bindenden Orbital erwartete Verlängerung der Ringbindungen beträgt nur ca. 0.1 % und ist damit um etwa einen Faktor 5 niedriger, als nach den Rechnungen anzunehmen war.

R. Lindner, H. Sekiya, B. Beyl, K. Müller-Dethlefs\*

*Angew. Chem.* **1993**, 105, **631**... 633

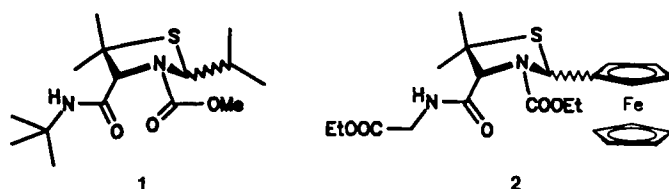
Struktur und Symmetrie des Benzol-Kations

Sieben auf einen Streich! Aus sieben Verbindungen – davon zwei gasförmig – lassen sich funktionalisierte Thiazolidine wie **1** und **2** im Eintopfverfahren herstellen. Dies ist die bisher komponentenreichste Multikomponentenreaktion.

A. Dömling, I. Ugi\*

*Angew. Chem.* **1993**, 105, **634**... 635

Die Siebenkomponentenreaktion



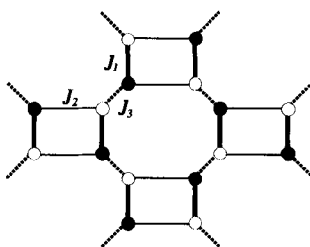
Ganz verschieden beeinflussen ein Austausch N gegen C oder P gegen C die Stabilität von Cyclobutadien. Während bei den Phosphaderivaten die Cyclobutadien- instabiler als die Tetrahedranstruktur wird und sich die Cyclobutadien-Valenzisomerisierungsbarriere verkleinert, erhöht der Austausch N gegen C diese Barriere und die Fragmentierungstendenz der Tetrahedrane. Neben Monoaza- und -phosphacyclobutadienen sollten nach den Ergebnissen der hier vorgestellten ab-initio-Rechnungen auch Analoga mit zwei dieser Heteroatome grundsätzlich experimentell nachweisbar sein.

W. W. Schoeller\*, T. Busch

*Angew. Chem.* **1993**, 105, **635**... 637

Stickstoff- versus Phosphorsubstitution in Cyclobutadien: eine theoretische Beschreibung der Bindungseigenschaften

Ausgedehnte schichtartige Netzwerke, in denen  $\text{M}^{2+}$  und  $\text{Mn}^{2+}$  acht- (durch  $\text{egta}^{4-}$ ) bzw. sechsfach koordiniert sind, liegen in den Titelverbindungen vor. Dies führt bei der  $\text{Mn}_2$ -Verbindung zu dem rechts skizzierten neuartigen zweidimensionalen Gitter mit zwischen den Schichten kurzreichweitigen antiferromagnetischen Austauschwechselwirkungen.  $\text{H}_4\text{egta} = \text{Ethylendioxybis(ethylenitrilo)tetraessigsäure}$ ; die Kreise symbolisieren magnetisch inäquivalente  $\text{Mn}^{\text{II}}$ -Ionen.



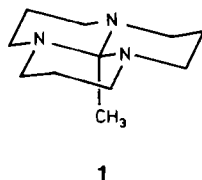
J. J. Borrás-Almenar, E. Coronado\*, C. J. Gómez-García, L. Ouahab

*Angew. Chem.* **1993**, 105, **637**... 639

$[\text{MnM}(\text{egta})] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Cd}$ ): Verbindungen mit einem neuartigen zweidimensionalen magnetischen Gitter



**Maximal  $3.0 \text{ kcal mol}^{-1}$**  sollte nach den Ergebnissen der hier vorgestellten Rechnungen die Gesamtenergie der drei  $\text{C-H} \cdots \text{O}$ -Wasserstoffbrücken des Trihydrats von **1** betragen. Das ist deutlich weniger als zur Überwindung der Rotationsbarriere der Methylgruppe und damit für die experimentell gefundene, höchst ungewöhnliche ekliptische Anordnung der  $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-CH}_3$ -Bindung erforderlich. Zur vollständigen Deutung dieses Phänomens sind also noch weitere Untersuchungen nötig.

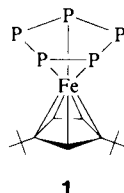


J. J. Novoa\*, P. Constans,  
M.-H. Whangbo\*

*Angew. Chem.* **1993**, *105*, **640**... 641

Die Stärke von  $\text{C-H} \cdots \text{O}$ -Wasserstoffbrücken und die ekliptische Anordnung einer  $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-CH}_3$ -Bindung in einem tricyclischen Orthoamid-Trihydrat

**Mehrfache P-P-Verknüpfung in der Koordinationssphäre von Übergangsmetallen** tritt bei Reaktionen von  $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{PCl}_3]$  mit Carbonylcyclopentadienylmolybdaten und -ferraten auf. Dabei werden Komplexe mit *cyclo*- $\text{P}_3$ - bzw. *cyclo*- $\text{P}_5$ -Liganden (wie **1**) gebildet.



M. Scheer\*, G. Friedrich, K. Schuster

*Angew. Chem.* **1993**, *105*, **641**... 643

$[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{PCl}_3]$  – ein  $\text{P}_1$ -Baustein zur Bildung von Komplexen mit *cyclo*- $\text{P}_x$ -Liganden ( $x = 3, 5$ )

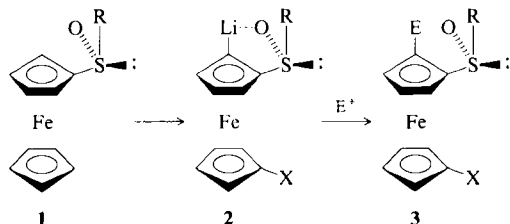
**Coadsorbentien ermöglichen eine gezielte Beeinflussung organischer Reaktionen**, die an Zeolithen als Katalysatoren ablaufen. Nach  $^{13}\text{C}$ -NMR-Untersuchungen entsteht aus  $[1,2\text{-}^{13}\text{C}]$ Acetaldehyd in Gegenwart von reinem HZSM-5 ein komplexes Produktgemisch, von wassergesättigtem HZSM-5 oder Sauerstoff plus wassergesättigtem HZSM-5 dagegen Crotonaldehyd bzw. Essigsäure.

E. J. Munson, J. F. Haw\*

*Angew. Chem.* **1993**, *105*, **643**... 644

Reaktionssteuerung in Zeolithen: eine in-situ-MAS-NMR-Studie an Acetaldehyd auf HZSM-5

**Enantiomerenrein zugänglich sind die planar-chiralen Sulfoxide **3****,  $\text{R} = t\text{Bu}$ ,  $p\text{-Tol}$ ,  $\text{X} = \text{H}$ , über die asymmetrische Synthese der Sulfoxide **1** und deren diastereoselektive Deprotonierung zu **2**,  $\text{X} = \text{H}$ . Doppelte Deprotonierung von **1**,  $\text{R} = t\text{Bu}$ , lieferte **2**,  $\text{X} = \text{Li}$ , das zum Diphosphan **3**,  $\text{X} = \text{E} = \text{PPh}_2$ , umgesetzt werden konnte.

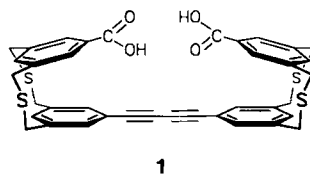


F. Rebière, O. Riant, L. Ricard,  
H. B. Kagan\*

*Angew. Chem.* **1993**, *105*, **644**... 646

Asymmetrische Synthese und hoch diastereoselektive *ortho*-Lithiierung von Ferrocenylsulfoxiden; Anwendung in der Synthese von planar-chiralen Ferrocenylderivaten

**Die Verknüpfung zweier Cyclophaneinheiten** ermöglicht es, Carboxyfunktionen konvergent anzuordnen, was zu „Pinzetten“-verbindungen wie **1** mit ideal präorganisierten funktionellen Gruppen führt. Wirt/Gast-Untersuchungen mit den neuen Pinzettenverbindungen sowie Diaminen, Purin- und Pyrimidinbasen ergaben hohe Assoziationskonstanten und Selektivitäten.



R. Güther, M. Nieger, F. Vögtle\*

*Angew. Chem.* **1993**, *105*, **647**... 649

Molekulare Pinzetten mit Kohlenwasserstoffgerüst und konvergenten Carboxygruppen

\* Korrespondenzautor

## Bücher

**Pulsed Magnetic Resonance: NMR, ESR, and Optics.**  
**A Recognition of E. L. Hahn**  
D. M. S. Baguley

B. Blümich  
*Angew. Chem.* **1993**, *105*, **646**

**Organic Synthesis with Oxidative Enzymes**  
H. L. Holland

K. Drauz, H. Waldmann  
*Angew. Chem.* **1993**, *105*, **647**

**Entropy Analysis. An Introduction to Chemical Thermodynamics**  
N. C. Craig

**Carbocyclic Cage Compounds: Chemistry and Applications**  
E. Osawa, O. Yonemitsu

**Science and Practice of Liquid-Liquid Extraction. Vol. 1 und 2**  
J. D. Thornton

**Data Fitting in the Chemical Sciences**  
P. Gans

**Rapid Reactions in Solution**  
H. Strehlow

**Labordaten-Verarbeitung mit Labor-Informations- und  
-Management-Systemen (LIMS)**  
V. Neitzel

**The Meaning of Quantum Theory**  
J. Baggott

**Mechanisms of Immune Regulation**  
R. Srivastava, B. P. Ram, P. Tyle

**Neuerscheinungen**

F. Temps  
*Angew. Chem.* **1993**, 105, **647**

C. Rücker  
*Angew. Chem.* **1993**, 105, **648**

E. Aufderheide  
*Angew. Chem.* **1993**, 105, **649**

H. Hippler  
*Angew. Chem.* **1993**, 105, **650**

G. Ilgenfritz  
*Angew. Chem.* **1993**, 105, **650**

U. Panne  
*Angew. Chem.* **1993**, 105, **651**

M. C. Böhm  
*Angew. Chem.* **1993**, 105, **652**

K. Deres  
*Angew. Chem.* **1993**, 105, **653**

*Angew. Chem.* **1993**, 105, **654**

---

**Autorenregister und Konkordanz A-113**

**Neue Geräte und Chemikalien A-116**

**Bezugsquellen A-129**

---

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

---

### Die neue Postleitzahl

Ab 1. Juli 1993 gelten in der Bundesrepublik Deutschland neue Postleitzahlen. Bitte senden Sie dann alles, was von der Deutschen Bundespost zugestellt wird (außer Pakete), ausschließlich an folgende Anschrift:

VCH/Redaktion Angewandte Chemie  
Postfach 10 11 61  
69451 Weinheim

Für Besuche, Kurierdienste und Pakete gilt folgende Anschrift:

VCH/Redaktion Angewandte Chemie  
Pappelallee 3  
69469 Weinheim