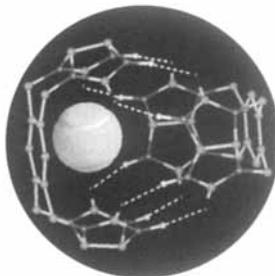


ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

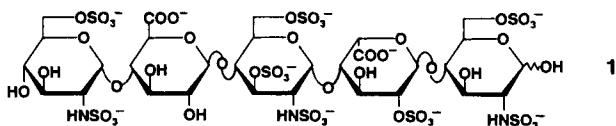
105 (1993) 12

Das Titelbild zeigt einen Tennisball sowie die mit dem Programm Insight II 2.2.0 (Biosym Technologies) erzeugte und dem Kraftfeld Discover optimierte Struktur eines Dimers, dessen beide Hälften durch Wasserstoffbrückenbindungen (gelb gestrichelt) zusammengehalten werden (C-Atome grün, N-Atome blau, O-Atome rot, H-Atome weiß). Die symmetrischen Monomere haben 1,2,4,5-Tetramethylenbenzol-Kerne, an die je zwei Diphenylglykولuril-Einheiten addiert sind (die Phenylgruppen und die nicht an H-Brücken beteiligten H-Atome sind nicht gezeigt). Die beiden Monomere sind selbstkomplementär und lagern sich so zusammen, wie die beiden Teile eines Tennisballs „verknüpft“ sind (im Bild sind die Orientierungen des Tennisballs und des Dimers orthogonal zueinander). Mehr über dieses selbst in der Gasphase stabile Dimer berichten J. Rebek, Jr., J. de Mendoza und R. Wyler auf S. 1820 ff.



Aufsätze

Auf eine wohldefinierte Pentasacchariddomäne, die spezifisch an den Protease-Inhibitor Antithrombin III (AT III) bindet und diesen aktiviert, ist die biologische Aktivität des Anticoagulans Heparin zurückzuführen. Diese Übersicht beschreibt die Synthese des entsprechenden Pentasaccharids **1** sowie einiger Analoga und zeigt auf, daß mit Struktur-Aktivitäts-Studien an diesen Verbindungen und Molecular Modeling auch die Entwicklung wirksamerer und vereinfachter Derivate möglich ist und das Verständnis der Erkennungsmechanismen zwischen Heparin und AT III auf molekularer Ebene vertieft wird.



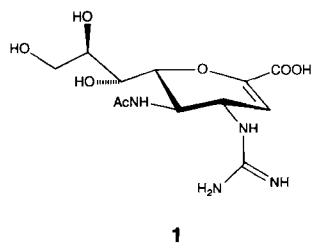
C. A. A. van Boeckel*, M. Petitou*

Angew. Chem. 1993, 105, 1741...1761

Die charakteristische AT-III-Bindungsregion in Heparin: eine Leitstruktur für neue synthetische Antithrombotica

Highlights

Bereits in nanomolaren Konzentrationen vermag der Inhibitor **1** die Vermehrung des Influenzavirus zu hemmen, was einer Wirkungssteigerung verglichen mit der eines bekannten Inhibitors der Influenza-Sialidase um vier Größenordnungen entspricht. Das Design des Inhibitors **1** basiert auf Molecular-Modeling-Studien unter Zugrundelegung der Strukturdaten eines Sialidase-Inhibitor-Komplexes. Wirkstoffen auf Kohlenhydratbasis wird von der pharmazeutischen Industrie immer stärkere Aufmerksamkeit entgegengebracht.



C. Unverzagt*

Angew. Chem. 1993, 105, 1762...1764

Bei Grippe?...ein Designerwirkstoff auf Zuckerbasis

Die kathodische Reduktion binärer Verbindungen – in Anlehnung an Zintl-Pionierarbeiten über „polyanionige Salze“ – ist ein eleganter Weg zu neuartigen Anionen mit ungewöhnlichen Strukturen, wie Haushalter et al. fanden: Aus Sb_2Te_3 sind so beispielsweise die Telluridoantimonate $[\text{Sb}_4\text{Te}_4]^{4-}$ und $[\text{Sb}_5\text{Te}_6]^{3-}$ zugänglich (Angew. Chem. 1993, 105, 1684). Diese elektrochemische Methode ist eine geschickte Ergänzung etablierter Verfahren zur Herstellung von Zintl-Anionen, und sie scheint ein hohes Potential zu bergen.

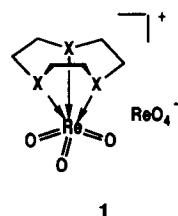
B. Eisenmann*

Angew. Chem. 1993, 105, 1764...1767

Elektrochemische Herstellung von Zintl-Anionen: Renaissance eines Syntheseweges

Zuschriften

Frei von Nebenprodukten und ohne Änderung der Oxidationsstufe des Metalls lässt sich Re_2O_7 in $[\text{ReO}_3]^{+}$ und $[\text{ReO}_4]^{-}$ spalten, wenn man das Kation durch offenketttige oder cyclische dreizähnige Donorliganden ($\text{X} = \text{NH}$, NCH_3 , S in 1) stabilisiert. Die koordinationschemisch getriebene Heterolyse wird durch eine unsymmetrische Solvatisierung von Re_2O_7 in Donorlösungsmittern wie THF vorbereitet.

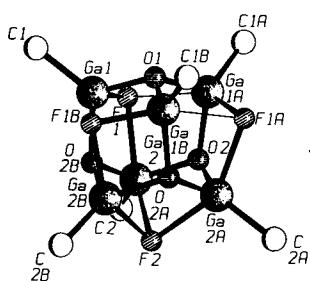


W. A. Herrmann*, P. W. Roesky, F. E. Kühn, W. Scherer, M. Kleine

Angew. Chem. 1993, 105, 1768...1770

Heterolyse von Re_2O_7 : Erzeugung und Stabilisierung des Kations $[\text{ReO}_3]^{+}$

Ein verzerrtes Gallium-Oktaeder, dessen acht Flächen von Fluor- und Sauerstoffatomen überdacht sind, liegt in $\text{Mes}_6\text{Ga}_6\text{F}_4\text{O}_4$ 1 vor (Strukturbild rechts, nur ipso-C-Atome der Mesitylgruppen gezeigt). 1 ist aus $[\text{Mes}_2\text{GaF}]_2$ und H_2O zugänglich; die voluminösen Organosubstituenten schirmen sein zentrales Ga-O-Gerüst vor weiterer Hydrolyse ab.

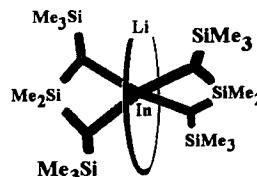


B. Neumüller*, F. Gahlmann

Angew. Chem. 1993, 105, 1770...1771

Ein sechskerniges Organogalliumfluorid-oxid

Durch temperaturabhängige NMR-Spektroskopie lassen sich in dem Heterometallamid $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{NSiMe}_3)_2]_2\text{InLi}$ Bewegungen von Substituenten und Gruppen verfolgen, die schließlich in einen Prozeß einmünden, bei dem sich auch das Lithiumatom gegenüber den anderen Schweratomen bewegt. In einem der Modelle resultiert eine quasi kreisförmige Bewegung des Lithiumatoms um das Indiumatom, den Kern des Moleküls (Bild rechts).

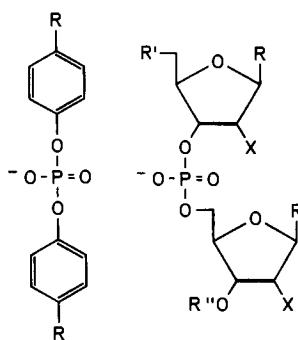


M. Veith*, M. Zimmer, S. Müller-Becker

Angew. Chem. 1993, 105, 1771...1773

Ein molekulares Heterometallamid mit hoher Moleküldynamik: Kreist das Lithiumatom?

Von 10 000 Jahren auf 2 Tage lässt sich die Halbwertszeit der Hydrolyse der Phosphorsäurediphenylester 1 durch Lanthanoid-Ionen in Wasser bei 70 °C herabsetzen. Stickstoffhaltige Liganden vermindern die katalytische Effektivität kaum und ermöglichen die für viele Anwendungen wesentliche Fixierung solcher Komplexe. Polyhydroxy-Liganden steigern die Reaktivität weiter, was mit der Annahme einer Analogie zur Wirkung einer vicinalen Hydroxygruppe in Ribosephosphaten 2 erklärt wird.



H.-J. Schneider*, J. Rammo, R. Hettich

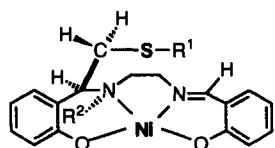
Angew. Chem. 1993, 105, 1773...1776

Katalyse der Phosphorsäurediester-Hydrolyse durch Lanthanoid-Ionen und der Einfluß von Liganden

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 (rates for 1994 in parentheses): US\$ 675.00 (840.00)/725.00 (895.00) (air mail) including postage and handling charges. Rate for individuals whose institution already subscribes, who are retired or self-employed consultants: \$ 165.00 (160.00)/190.00 (190.00) (air mail). – Printed in the Federal Republic of Germany.

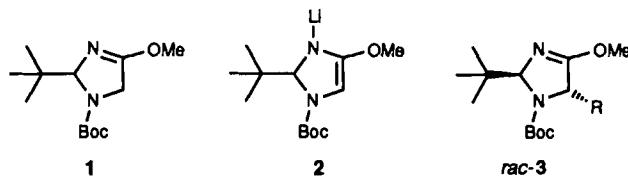
U.S. POSTMASTER: Send address changes to ANGEWANDTE CHEMIE, c/o VCH Publishers, Inc., 303 N.W. 12th Avenue, Deerfield Beach FL 33442-1788.

Wie aussagekräftig sind Kristallstrukturdaten für die Konformationsverhältnisse in Lösung? Dieser Frage wurde an den Ni^{II}-Modellkomplexen *rac*-1–*rac*-3 durch NMR-Spektroskopie und Röntgenstrukturanalyse nachgegangen. Das Ergebnis – stark differierende Konformerenverteilungen in Lösung und im kristallinen Zustand – könnte zum Verständnis des Wirkmechanismus des Nickelenzyms Methyl-Coenzym-M-Reduktase beitragen.

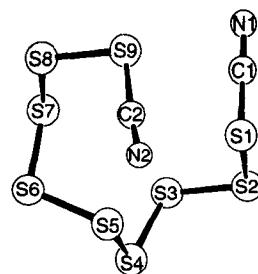


- 1: R¹ = Ph, R² = H
2: R¹ = Ph, R² = CH₃
3: R¹ = CH₂Ph, R² = CH₃

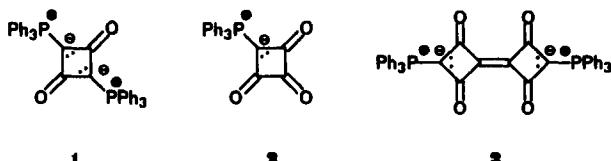
In wenigen Stunden, bei Raumtemperatur und mit 0.2 N HCl – unter solch milden Bedingungen lassen sich α -Aminosäureester durch Hydrolyse der Produkte 3 der selektiven Reaktion des Li-Derivats 2 von 1 mit Elektrophilen erhalten. Beide enantiomeren Formen der neuen chiralen Glycinderivate 1 sind darüber hinaus über eine Racematspaltung gut zugänglich.



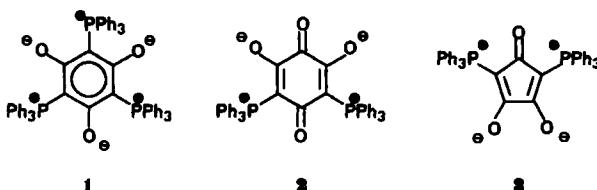
Schleifenförmige und nicht die erwarteten helicalen Moleküle bildet S₉(CN)₂ (Bild rechts), das acyclische Polysulfan mit der längsten S_n-Kette, das kristallin erhalten und röntgenographisch charakterisiert werden konnte. Die *cyclo*-S₁₂ ähnelnde Struktur hat Modellcharakter für Polysulfane wie S_nCl₂ oder S_nMe₂.



Das neutrale Cyclobutantrion 2 lässt sich aus dem dimeren Ketenyldien(triphenyl)phosphoran 1 durch Oxidation mit zwei Äquivalenten *N*-*p*-Tolylsulfonyl(phenyl)oxaziridin synthetisieren. Oxidiert man 1 mit einem Äquivalent des Oxaziridins, so entsteht die Verbindung 3, die wie 2 röntgenstrukturanalytisch charakterisiert werden konnte. 3 kann in Diels-Alder-Reaktionen als Dienophil eingesetzt werden.



Keine alternierenden Bindungen im Sechsring hat laut Röntgenstrukturanalyse die Titelverbindung 1. Sie geht Wittig-Reaktionen ein und lässt sich zur farbigen chinoiden Verbindung 2 und diese weiter zum Cyclopentantrion-Derivat 3 oxidiieren. Auch 2 und 3 wurden durch Röntgenstrukturanalysen charakterisiert. Ein C₆-Kohlenstoffmolekül und Folgeprodukte davon könnten durch dreifache Triphenylphosphanoxid-Abspaltung aus 1 entstehen.



A. Berkessel*, M. Bolte, C. Griesinger*, G. Huttner, T. Neumann, B. Schiemenz, H. Schwalbe, T. Schwenkreis

Angew. Chem. 1993, 105, 1776...1780

Konformationsanalyse an Ni^{II}-Modellkomplexen für die Methyl-Coenzym-M-Reduktase methanogener Bakterien: ein Vergleich von Strukturen im Kristall und in Lösung

S. Blank, D. Seebach*

Angew. Chem. 1993, 105, 1780...1781

(*R*)- und (*S*)-4-Alkoxy-2-*tert*-butyl-2,5-dihydroimidazol-1-carbonsäureester – neue chirale Glycinderivate für die Aminosäuresynthese

R. Steudel*, K. Bergemann, J. Buschmann, P. Luger

Angew. Chem. 1993, 105, 1781...1782

Dicyannonasulfan S₉(CN)₂ – eine unverzweigte Kette aus 13 Atomen

H. J. Bestmann*, T. G. Fürst, A. Schier

Angew. Chem. 1993, 105, 1783...1784

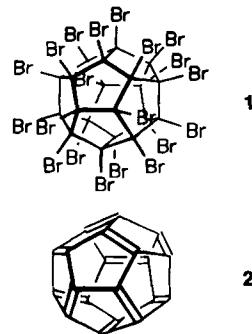
Strukturen und Reaktionen der Oxidationsprodukte des dimeren Ketenyldien(triphenyl)phosphorans

H. J. Bestmann*, T. G. Fürst, A. Schier

Angew. Chem. 1993, 105, 1784...1788

Trimeres Ketenyldien(triphenyl)phosphoran, ein Hybrid zwischen Aren und Ylid

Sind auf der Dodecahedran-Oberfläche Mehrfachsubstitutionen selektiv möglich? Sind alle zwanzig Wasserstoffatome ersetzbar? Mit den relativ voluminösen Bromatomen wird unter milden Bedingungen vicinale Substitution vermieden, unter brutalen Chlorierungs- und Bromierungsbedingungen sind allerdings $C_{20}Cl_{16}$ bzw. $C_{20}Br_{20}$ **1** die Endprodukte. Bei einem aus $C_{20}Cl_{16}$ im Massenspektrometer erzeugten Fragment mit m/z 240 wird vermutet, daß es sich um das C_{20} -Fulleren **2** handelt.

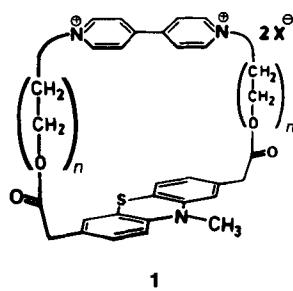


F. Wahl, J. Wörth, H. Prinzbach *

Angew. Chem. 1993, 105, 1788...1791

Die Pagodan-Route zu Dodecahedranen: ein verbesserter Zugang zum $C_{20}H_{20}$ -Grundgerüst sowie partielle und totale Funktionalisierungen – existiert C_{20} -Fulлерen?

Überraschenderweise zeigt das [11.11]Cyclophan **1 ($n = 3$)** in Dichlormethan und Acetonitril transanulare Nuclear-Overhauser-Effekte (NOEs) zwischen den Protonen der Bipyridinium- und denen der Phenothiazin-Komponente, was für eine attraktive Donor-Acceptor-Wechselwirkung spricht. Durch Komplexbildung mit Barium-Ionen kommen sich auch im [20.20]Cyclophan **1** ($n = 6$) Donor- und Acceptorpartie nahe.

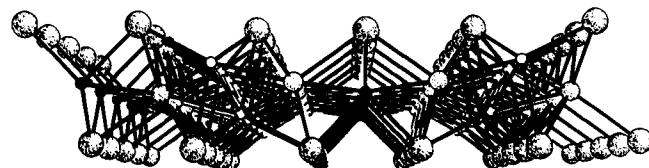


C. Petry, M. Lang, H. A. Staab, H. Bauer *

Angew. Chem. 1993, 105, 1791...1795

Phenothiazin-Bipyridinium-Oligooxa-cyclophane

Durch starke Pd-Ta-Wechselwirkungen wird die ungewöhnliche tetraedrische Koordination des Palladiums in der Schichtverbindung $Ta_2Pd_3Te_5$ stabilisiert. $Ta_2Pd_3Te_5$ ist durch Umsetzung der Elemente bei 850/800°C zugänglich; das Strukturbild unten zeigt eine Parallelprojektion einer Schicht längs [010]. Große, mittlere und kleine Kreise: Te, Ta bzw. Pd.

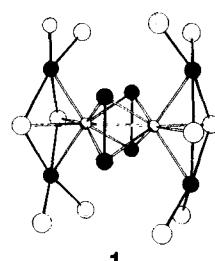


W. Tremel *

Angew. Chem. 1993, 105, 1795...1798

Tetraedrisch koordiniertes Palladium in $Ta_2Pd_3Te_5$, einer Verbindung mit „aufgefüllter“ Ta_2NiSe_5 -Struktur

Einen Iodotellurat(II)-Liganden enthält die Titelverbindung **1** (Strukturbild rechts), die durch Hochtemperaturreaktion aus den Elementen hergestellt werden konnte. Halogeno-Anionen von Chalkogeniden waren bisher nur in freier Form bekannt und wurden durch Disproportionierung der Tetrahalogenide in Lösung hergestellt. $\circ = Nb$, $\bullet = Te$, $\bigcirc = I$.

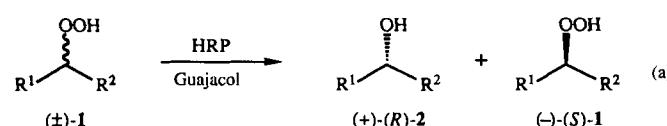


A. Leist, W. Tremel *

Angew. Chem. 1993, 105, 1798...1799

$[(I_6Te_2)Nb(Te_2)_2Nb(Te_2I_6)]$, ein Metallkomplex mit Halogenochalkogenat-Liganden

Hochselektiv gegenüber (*R*)-Hydroperoxiden (*R*)-1** ist die Meerrettichperoxidase (HRP), so daß enantiomereneine Hydroperoxide, die bisher auf nicht-enzymatischem Weg nur sehr umständlich zugänglich waren, und Alkohole [*(R*)-**2**] im präparativen Maßstab durch kinetische Racematspaltung in Gegenwart von Guajacol erhalten werden können [Gl. (a)]. $R^1 = Ph$, $C(=CH_2)CO_2Me$; $R^2 = Me$, Et.**

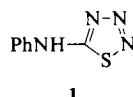


W. Adam *, U. Hoch, C. R. Saha-Möller, P. Schreier

Angew. Chem. 1993, 105, 1800...1801

Enzym-katalysierte asymmetrische Synthese: die kinetische Racematspaltung von chiralen Hydroperoxiden durch enantioselektive Reduktion zu Alkoholen mit Meerrettichperoxidase

Alternierende und orthogonal angeordnete $(\text{LiCN})_2$ -Achtringe und $(\text{LiO})_2$ -Vierringe werden in der Kristallstruktur der Titelverbindung über gemeinsame Li-Atome zu polymeren Strängen verknüpft. Durch Extrusion von N_2 und S aus dem Aminothiatriazol 1 mit Li-Basen wie LiOH , MeOLi , LiNH_2 entsteht in Gegenwart von Hexamethylphosphorsauretriamid (HMPA) das Anion von $\text{PhNH}-\text{C}\equiv\text{N}$ auf einem mechanistisch noch ungeklärten Weg.

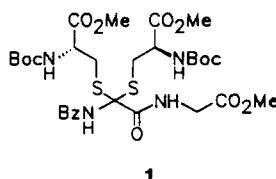


D. R. Armstrong, F. A. Banbury,
I. Cragg-Hine, M. G. Davidson,
F. S. Mair, E. Pohl, P. R. Raithby,
R. Snaith*

Angew. Chem. 1993, 105, 1801...1803

Die erste Struktur eines lithiierten Cyanamids; Synthese von $(\text{PhNCNLi}\cdot \text{HMPA})_n$ durch Extrusion von N_2 und S aus 5-Phenylamino-1,2,3,4-thiatriazol mit Li-Reagentien und HMPA

Neuartige Peptidderivate wie 1 mit zwei Heteroatomsubstituenten in α -Stellung eines Glycinrests entstehen aus α,α -Dichlorglycylpeptiden. Diese werden aus 4,4-Di(alkylthio)-5(4H)-oxazolonen durch Ringöffnung mit Aminosäureestern und anschließende Reaktion mit SO_2Cl_2 erhalten.

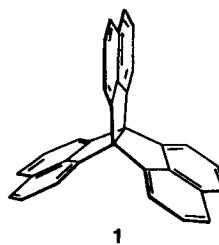


S. Jaroch, T. Schwarz, W. Steglich*,
P. Zistler

Angew. Chem. 1993, 105, 1803...1805

Synthese und Reaktionen von α,α -Dichlorglycylpeptiden

In nur zwei Syntheseschritten wird das symmetrische Propellan 1 ausgehend von Acenaphthylen gewonnen. Bei dieser Umsetzung wird die Reaktivität gespannter Doppelbindungen für Palladium-katalysierte Anellierungsreaktionen genutzt.



G. Dyker*, J. Körning, P. G. Jones,
P. Bubenitschek

Angew. Chem. 1993, 105, 1805...1807

Palladium-katalysierte Arylierung tetrasubstituierter Doppelbindungen: einfache Synthese anellierter Propellane

Ein gewinkeltes Thallocen-Anion enthält die beiden Komplexe 1 und 2, die durch Umsetzung von $[\text{CpTl}]$ mit $[\text{Cp}_2\text{Mg}]$ bzw. mit $[\text{CpLi}]$ unter Zusatz von N,N,N',N',N'' -Pentamethyldiethylentriamin (PMDETA) zugänglich sind. Das Anion $[(\eta^5\text{-Cp})_2\text{Tl}]^-$ ist isoelektronisch und isostrukturell mit Stannocen; ab initio-Rechnungen zeigen, daß die im Festkörper vorliegende gewinkelte Anordnung mit C_s -Symmetrie nur durch eine kleine Energiebarriere von der linearen Anordnung mit D_{5h} -Symmetrie getrennt ist.

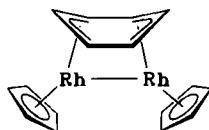
$[(\eta^5\text{-Cp})_2\text{Tl}(\eta^5\text{-Cp})\text{Mg}\cdot \text{PMDETA}]$ 1
 $[(\eta^5\text{-Cp})\text{Tl}(\mu\text{-}\eta^5\text{-Cp})\text{Li}\cdot \text{PMDETA}]$ 2

D. R. Armstrong, R. Herbst-Irmer,
A. Kuhn, D. Moncrieff, M. A. Paver,
C. A. Russell, D. Stalke*, A. Steiner,
D. S. Wright*

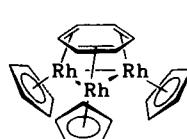
Angew. Chem. 1993, 105, 1807...1809

Bis(cyclopentadienyl)thallat(1), ein mit Stannocen isoelektronisches Anion

Durch sukzessive Anlagerung von photolytisch erzeugten $[\text{CpRh}]$ -Komplexfragmenten an Benzol entstehen die Komplexe 1 und 2. Neuartig an 1 ist, daß die Benzolbrücke sich als zwei Enylligandensysteme, die an jeweils ein Rh-Zentrum gebunden sind, beschreiben läßt. In 2 ist erstmals die flächenüberbrückende Anordnung eines Arens in Rh-Komplexen realisiert.



1



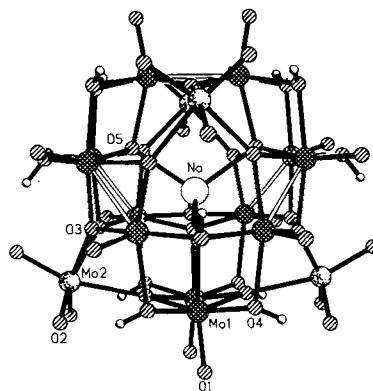
2

J. Müller*, P. Escarpa Gaede, K. Qiao

Angew. Chem. 1993, 105, 1809...1811

Ein neuartiger Komplex mit wannenförmiger, synfacial gebundener $\eta^3\text{:}\eta^3$ -Benzolbrücke sowie die erste $\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2$ -Arentrirhodium-Verbindung

Eine strukturell flexible ε -Keggin-($\text{Mo}_{12}\text{O}_{40}$)-Einheit, in deren Hohlraum zwei Protonen oder ein Na^+ -Ion eingeschlossen werden können, weisen die Titelverbindungen auf. In der Na^+ -Verbindung (Bild rechts) hat der Na^+ -Gast die ungewöhnliche Koordinationszahl vier.

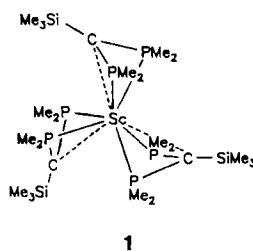


M. I. Khan, A. Müller*,
S. Dillinger, H. Bögge, Q. Chen,
J. Zubietta*

Angew. Chem. 1993, 105, 1811...1814

Kationeneinschluß im gemischtvalenten Cluster-Anion $[(\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_3)_4\text{Mo}^{\text{V}}_{12}\text{O}_{28}^-(\text{OH})_{12}]^{8-}$: Synthesen und Strukturen von $(\text{NH}_4)_7[\text{NaMo}_{16}(\text{OH})_{12}\text{O}_{40}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und $(\text{Me}_2\text{NH}_2)_6[\text{H}_2\text{Mo}_{16}(\text{OH})_{12}\text{O}_{40}]$

Stets mehrere Lanthanoid-Phosphor-Bindungen enthalten die aus dem Phosphinomethanid $\text{Li}[\text{C}(\text{PMe}_2)_2(\text{SiMe}_3)]$ und dem entsprechenden Lanthanoidtriflat zugänglichen Komplexe; dabei tritt eine ganze Palette von Strukturvarianten auf. Im homoleptischen Scandiumkomplex 1 beispielsweise sind die Liganden in einer Art Übergangsform zwischen σ - und π -Koordination gebunden.



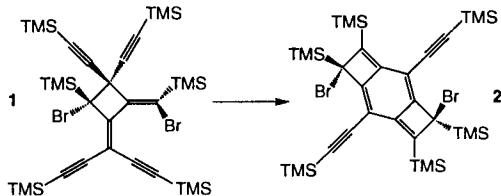
1

H. H. Karsch*, G. Ferazin,
O. Steigelmann, H. Kooijman, W. Hiller

Angew. Chem. 1993, 105, 1814...1817

Hoch Phosphan-koordinierte Lanthanoidkomplexe

Überraschend wurde beim Erhitzen einer Lösung des Cyclobutanderivats 1 in Toluol die Verbindung 2 selektiv als (*R,S*)-Stereoisomer erhalten. Zur Erklärung der Bildung dieses bemerkenswert stabilen *para*-Chinodimethans, das durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden konnte, wird eine Kaskade pericyclischer Reaktionen vorgeschlagen.

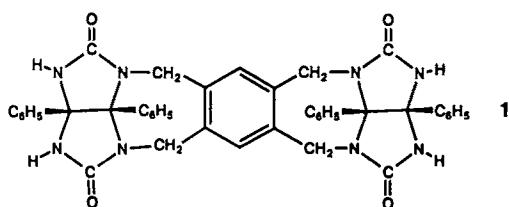


J.-D. van Loon, P. Seiler, F. Diederich*

Angew. Chem. 1993, 105, 1817...1820

Ein Tricyclo[6.2.0.0^{3,6}]deca-1,3,6,8-tetraen: Bildung eines bemerkenswert stabilen *para*-Chinodimethans in einer neuartigen Umlagerungsreaktion

Das Auftreten von identischen Untereinheiten in vielen biologischen Systemen legt den Schluß nahe, daß Selbstkomplementarität für die Organisation dieser Einheiten sowohl nützlich als auch vorteilhaft ist. Diese Vorstellung wurde auf die Synthese von 1 angewendet, dessen Moleküle reversibel dimerisieren. Der Hohlraum des Dimers – seine Struktur ähnelt einem Tennisball, der entlang der Naht durch Wasserstoffbrückenbindungen zusammengehalten wird – scheint geeignet, kleinere Lösungsmittelmoleküle einzuschließen.

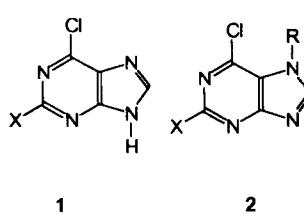


R. Wyler, J. de Mendoza, J. Rebek, Jr.*

Angew. Chem. 1993, 105, 1820...1821

Bildung eines Hohlraums durch Dimerisierung selbstkomplementärer Moleküle über Wasserstoffbrückenbindungen

Als Ausgangsmaterialien zur Synthese 2- und/oder 6-substituierter Adenin- und Guaninderivate, die als potentielle Enzyminhibitoren interessant sind, eignen sich die 7-Alkylpurine 2 mit $\text{X} = \text{H}, \text{Cl}$, $\text{R} = \text{PhCH}_2, \text{PhCOCH}_2, \text{CH}_2=\text{CHCH}_2, \text{CH}_3\text{COCH}_2$. Sie lassen sich aus 1 ($\text{X} = \text{H}, \text{Cl}$) regiospezifisch nach einem Verfahren synthetisieren, das auf der Weiterentwicklung einer von Marzilli et al. gefundenen Reaktion beruht.

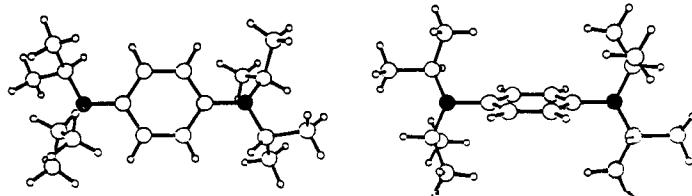


C. Dalby, C. Bleasdale, W. Clegg,
M. R. J. Elsegood, B. T. Golding*,
R. J. Griffin

Angew. Chem. 1993, 105, 1822...1823

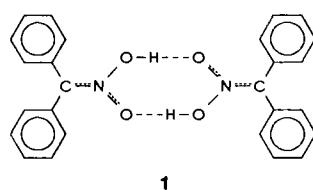
Regiospezifische Alkylierung von 6-Chlor- und 2,6-Dichlorpurin an N^7 unter Verwendung von Methylcobaloxim als Schutzgruppe

Zwei Konformationen – zwei Kristallformen! Das gibt es bei der Titelverbindung. Das Konformer mit n_N/π -Wechselwirkung zwischen den Stickstoff-Elektronenpaaren und dem Benzol- π -Elektronensystem (links) kristallisiert monoklin, das Konformer ohne diese Wechselwirkung (rechts) triklin. Die Diederwinkel $\omega(C_2N-C_6)$ betragen 28 bzw. 74°. Nach Energiehyperflächen-Berechnungen haben die Konformere fast gleiche Bildungsenthalpien ($\Delta H_f^{\text{PM3}} = -46$ bzw. -47 kJ mol^{-1}).



Das erste strukturell charakterisierte *aci*-Nitromethan ist die Titelverbindung; sie wurde durch Ansäuern ihres Na-Salzes erhalten und kristallisiert als Dimer 1. Der Wasserstoffbrücken enthaltende Achtring hat Sesselform. Nach quantenchemischen Berechnungen beträgt der kooperative Effekt bei der Bildung des H-Brücken-Paares 40%.

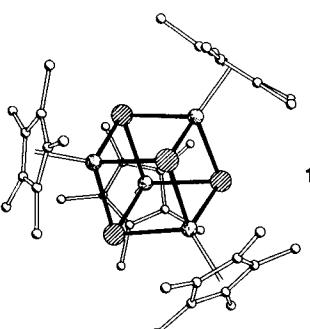
Al₄Se₄- und Al₄Te₄-Würfel sind die zentralen Struktureinheiten der Heterocubane $[(\text{Cp}^*\text{AlSe})_4]$ bzw. $[(\text{Cp}^*\text{AlTe})_4]$ 1 (Strukturbild rechts), die bei der Umsetzung der tetrameren Al^I-Verbindung $[(\text{Cp}^*\text{Al})_4]$ mit elementarem Selen bzw. Tellur entstehen. Triebkraft dieser glatt verlaufenden Umsetzungen ist die Umwandlung Al^I → Al^{III}.
 $\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$; $\otimes = \text{Te}$, $\bullet = \text{Al}$.



H. Bock*, I. Göbel, C. Näther,
Z. Havlas, A. Gavezzi, G. Filippini

Angew. Chem. 1993, 105, 1823...1826

Monoklines und triklines Tetraisopropyl-*p*-phenylenediamin: Wie strukturbestimmend sind n_N/π -Wechselwirkungen?

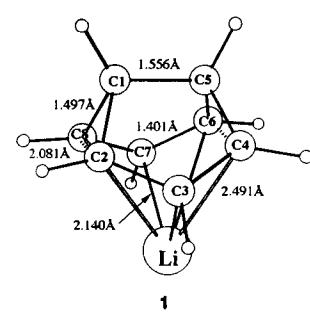


H. Bock*, R. Dienelt, H. Schödel,
Z. Havlas, E. Herdtweck,
W. A. Herrmann

Angew. Chem. 1993, 105, 1826...1828

aci-Nitrodiphenylmethan: ein über Wasserstoffbrücken verknüpftes Dimer

Nicht durch bestimmte Kombinationen von Donor- und Acceptor-substituenten am Gerüst, sondern durch die Koordination eines Li⁺-Ions lässt sich der Übergangszustand der Cope-Umlagerung von Semibullvalen viel stärker stabilisieren als dieses selbst, d. h. die Struktur 1 ist stabiler – bei 0 K um 0.7 kcal mol⁻¹ – als das Li⁺-komplexierte Semibullvalen. Dies ergaben ab-initio-Rechnungen, nach denen beide Spezies homoaromatisch sind.

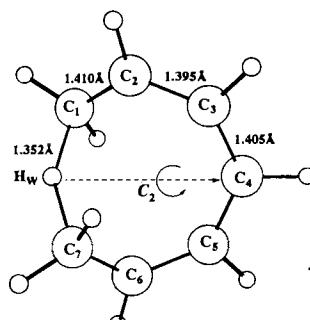


H. Jiao, P. von R. Schleyer*

Angew. Chem. 1993, 105, 1828...1830

Die Cope-Umlagerung in Semibullvalen: Eliminierung der Aktivierungsbarriere durch Li⁺-Komplexierung

Einen ausgeprägt aromatischen Charakter hat nach ab-initio-Rechnungen die helicale Übergangsstruktur 1 der 1,7-H-Verschiebung in (Z,Z)-1,3,5-Heptatrien: Die C-C-Bindungslängen ähneln denen in Benzol, die ¹H-NMR-chemischen Verschiebungen (IGLO-Rechnungen) zeigen den Einfluß eines starken Ringstromeffekts, und die Resonanzenergie ist beträchtlich (ca. 60 kcal mol⁻¹).

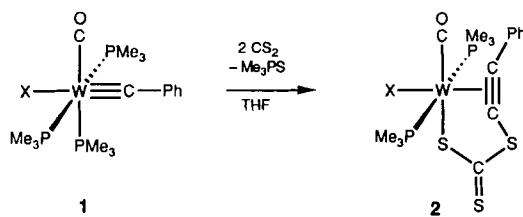


H. Jiao, P. von R. Schleyer*

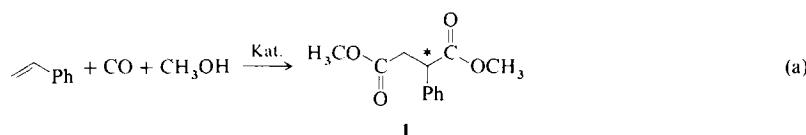
Angew. Chem. 1993, 105, 1830...1835

Eine detaillierte theoretische Analyse der 1,7-sigmatropen Wasserstoffverschiebung: der Möbius-Charakter des Acht-Elektronen-Übergangszustandes

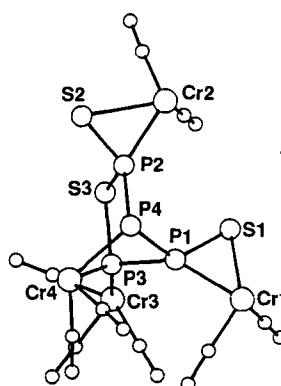
Eine Alkylidin-Thiocarbonyl-Kupplung in Zwischenstufen, in denen ein CS-Ligand einen PMe_3 -Liganden verdrängt hat, ist eine plausible Erklärung für die Bildung der Wolframkomplexe **2** bei der Umsetzung der entsprechenden Alkylidinkomplexe **1** mit Kohlenstoffdisulfid. Eine ebenfalls denkbare Carbonyl-Alkylidin-Kupplung wird nicht beobachtet. $\text{X} = \text{Halogen, RS}$.



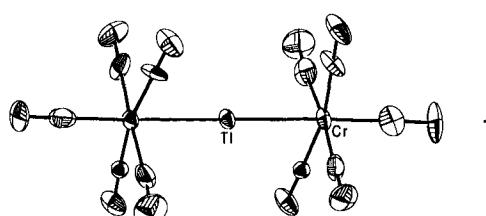
Aus Styrol, Kohlenmonoxid und Methanol ist mit Katalysatorvorstufen des Typs $[\text{Pd}(\text{L-L})\text{Z}_2]$ (L-L = chiraler Phosphanligand, Z beispielsweise Trifluormethansulfonat) in Gegenwart von 1,4-Benzochinon der optisch aktive Bernsteinsäureester **1** zugänglich [Gl. (a)]. In Abhängigkeit vom Ligandentyp können bei hoher Chemoselektivität optische Ausbeuten bis 93 % *ee* erzielt werden. Chirale Succinate interessieren als Zwischenprodukte bei der Synthese von Wirk- und Naturstoffen.



Ein CrP_4S -Bicyclus vom [2.1.1]-Typ ist die zentrale Struktureinheit des Titelkomplexes **1**, der bei der Umsetzung von P_4S_3 mit dem 17-Elektronen-Komplexfragment $[\text{CpCr}(\text{CO})_3]$ entsteht. Bei dieser Reaktion lagert der P_4S_3 -Käfig um, ohne daß es zu Abbaureaktionen kommt. Im Strukturbild rechts sind die Cp-Liganden weggelassen.



Das erste Trimetallaccumulen mit einem Element der 13. Gruppe als Brückennatom ist das Titel-Anion **1**. Es kristallisiert als stabiler Komplex mit $[\text{K}^+ \cdot \text{[2.2.2]} \text{Cryptand}] \cdot 0.6 \text{ THF}$; die $\text{Cr}=\text{Tl}=\text{Cr}$ -Gruppierung ist linear. Derartige Verbindungen waren bisher nur mit Brückennatomen aus der 14. und 15. Gruppe bekannt.



A. Mayr*, T.-Y. Lee

Angew. Chem. 1993, 105, 1835...1837

Bildung von Alkinyltrithiocarbonatoliganden aus Alkylidinliganden und Kohlenstoffdisulfid

S. C. A. Nefkens, M. Sperrele,
G. Consiglio*

Angew. Chem. 1993, 105, 1837...1838

Palladium-katalysierte enantioselektive Bis-Alkoxy carbonylierung von Olefinen

L. Y. Goh*, W. Chen, R. C. S. Wong

Angew. Chem. 1993, 105, 1838...1840

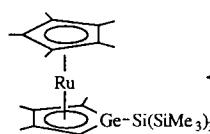
Neuartige Öffnung von P_4S_3 -Käfigen durch ein Organometall-Radikal: Synthese und Struktur von $[\text{Cp}_4\text{Cr}_4(\text{CO})_9(\text{P}_4\text{S}_3)]$

B. Schiemenz, G. Huttner*

Angew. Chem. 1993, 105, 1840...1841

$[(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{Tl}=\text{Cr}(\text{CO})_5]^-$, der erste Komplex mit linear zweifach koordiniertem Thallium

Ein planarer C_4Ge -Fünfring mit delokalisiertem π -Elektronensystem, der durch ein $[Cp^*Ru]$ -Komplexfragment stabilisiert wird, charakterisiert die Titelverbindung **1**. Diese kann aus $[(Cp^*RuCl)_4]$ und dem lithiierten Germol $Li[C_4Me_4Ge\{Si(SiMe_3)_3\}]$ hergestellt werden.

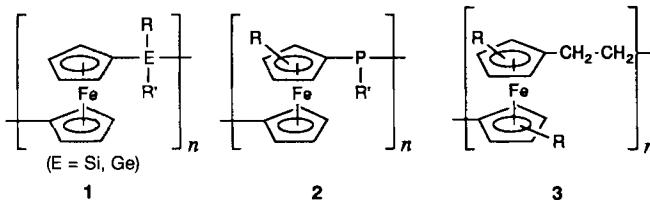


W. P. Freeman, T. D. Tilley*,
A. L. Rheingold, R. L. Ostrander*

Angew. Chem. 1993, 105, 1841...1843

Ein stabiler η^5 -Germacyclopentadienyl-Komplex: $[(\eta^5-C_5Me_5)Ru-(\eta^5-C_4Me_4GeSi(SiMe_3)_3)]$

Vom Hauptgruppenelement des Spacers und seinen Substituenten hängen die Stärke der Wechselwirkungen zwischen den Ferroceneinheiten der Polymerhauptkette und damit die Eigenschaften von **1** und **2** ab. Werden die Komplexeinheiten nicht mit Heteroatomeinheiten, sondern mit C_2 -Brücken wie in **3** verknüpft, deutet das elektrochemische Verhalten nur noch auf geringe Wechselwirkungen hin.

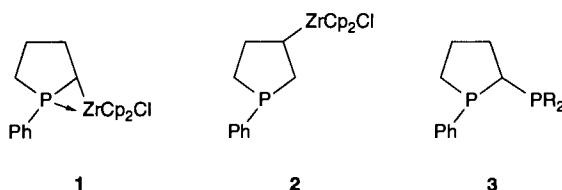


D. A. Foucher, C. H. Honeyman,
J. M. Nelson, B. Z. Tang, I. Manners*

Angew. Chem. 1993, 105, 1843...1845

Metallorganische Ferrocenyl-Polymeren mit gezielt veränderbarer, kooperativer Wechselwirkung zwischen den Fe-Zentren

Die zusätzliche Stabilisierung durch die dative P-Zr-Bindung bewirkt, daß bei der Hydrozirconierung von 1-Phenyl-2,3-dihydrophosphol regio- und diastereospezifisch die α -zirconierten Phospholane **1** entstehen. Erstaunlicherweise können sowohl aus dem α - **1** als auch dem üblichen β -substituierten Produkt **2** der Hydrozirconierung mit denselben Chlorphosphanen selektiv die Diphosphanen **3** erhalten werden.

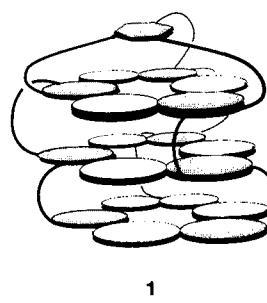


M. Zablocka, F. Boutonnet, A. Igau,
F. Dahan, J.-P. Majoral*,
K. M. Pietrusiewicz*

Angew. Chem. 1993, 105, 1846...1848

Inverse Hydrozirconierung – ein regio- und diastereospezifischer Weg zu neuen Diphosphanen

Durch 54(!) Wasserstoffbrückenbindungen wird das aus zehn Molekülen bestehende supramolekulare Aggregat **1** zusammengehalten. **1**, das von den Autoren als Hub- $(MMM)_3 \cdot 9$ Neohex(CA) bezeichnet wird – konventionelle Nomenklatur und selbst das Zeichnen von Strukturformeln sind hier offensichtlich überfordert –, veranschaulicht einmal mehr das Potential der molekularen Selbstorganisation als Strategie zur Herstellung wohldefinierter chemischer Nanostrukturen.

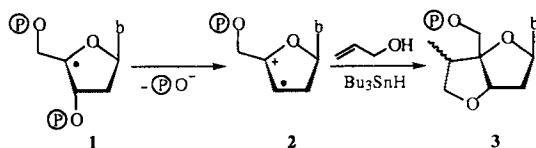


J. P. Mathias, E. E. Simanek, C. T. Seto,
G. M. Whitesides*

Angew. Chem. 1993, 105, 1848...1850

Selbstorganisation durch Wasserstoffbrückenbindungen: Herstellung eines supramolekularen Aggregats aus zehn Molekülen

Nach selektiver Erzeugung des Mononukleotid-Radikals **1** konnten Bildung und Folgereaktionen des Radikalkations **2** untersucht werden. Mit Allylalkohol, der sowohl ein Kationen- als auch ein Radikalfänger ist, wird der Bicyclus **3** als Hauptprodukt erhalten. Mit Methanol können mehrere Zwischenstufen abgefangen werden, deren Hydrolyseprodukte DNA-Spaltprodukten entsprechen. 4'-Desoxyribonukleotid-Radikale werden als Intermediate beim radikalinduzierten DNA-Strangbruch diskutiert. $\textcircled{P} = \text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2$, $\text{b} = \text{Thymin}$.

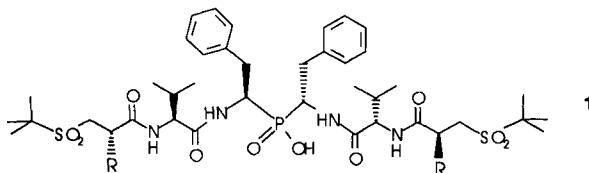


B. Giese*, X. Beyrich-Graf, J. Burger,
C. Kesselheim, M. Senn, T. Schäfer

Angew. Chem. 1993, 105, 1850...1852

Zum Mechanismus des anaeroben, radikalinduzierten DNA-Strangbruches

Als Analoga des Übergangszustands der Peptidhydrolyse können Phosphinsäuregruppen in eine C_2 -symmetrische, an die Geometrie der HIV-Protease angelehnte Peptidumgebung eingebaut werden. Dies führt zu Verbindungen wie **1**, potenzen Inhibitoren dieses Schlüsselenzyms des AIDS-Erregers. R = 1-Naphthyl.

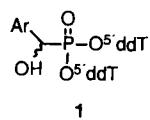


A. Peyman*, K.-H. Budt, J. Spanig,
D. Ruppert

Angew. Chem. 1993, 105, 1852...1854

C_2 -symmetrische Inhibitoren der HIV-Protease auf Phosphinsäurebasis

Phosphorylierte und phosphorylierte Derivate des antiviral aktiven Nucleosid-Analogons 2',3'-Didesoxythymidin (ddT) lassen sich aus den Dinucleosid- α -hydroxybenzylphosphonsäureestern **1 freisetzen: In Abhängigkeit vom Substituenten des Benzylrestes tritt entweder Phosphonat-Phosphat-Umlagerung oder eine direkte Spaltung ein. Damit könnten die Verbindungen **1** prinzipiell als Prodrugs phosphorylierter oder phosphorylierter Nucleoside dienen. Ar = Aryl.**



C. Meier*

Angew. Chem. 1993, 105, 1854...1856

5',5'-O-Dinucleosid- α -hydroxybenzylphosphonsäureester als lipophile, potentielle Prodrugs von 2',3'-Didesoxythymidin (ddT)

* Korrespondenzautor

Neuerscheinungen

1857

Autorenregister und Konkordanz A-396

Neue Geräte und Chemikalien A-400

Bezugsquellen A-409

Jahresregister der Aufsätze und Highlights 1861

Autorenjahresregister 1863

Stichwortjahresregister 1871

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

Allen Lesern, Autoren, Gutachtern und Inserenten danken wir für ihr Vertrauen oder ihre Hilfe im zu Ende gehenden Jahr. Für 1994 wünschen wir alles Gute.

Redaktion und Verlag