

ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

**1994
106/6**

Seite 615–732

TITELBILD

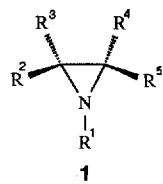
Das **Titelbild** zeigt einen Ausschnitt aus der Struktur von Kalium-Zeolith L ($K_9\text{-L}$) in Polyederdarstellung (SiO_4^- , AlO_4^- -Tetraeder, Kaliumatome als Kugeln, wobei deren Farben den drei unterschiedlichen kristallographischen Lagen entsprechen). Wird $K_9\text{-L}$ mit einer definierten Menge Kalium bedampft, so werden die Kaliumatome, wie die Neutronenbeugung zeigt, nur auf den teilweise besetzten K(4)-Lagen (grün) eingebaut, die um die großen eindimensionalen Kanäle des Zeolithgerüsts angeordnet sind. Dabei werden diese Atome ionisiert, und die frei werdenden Valenzelektronen verbleiben primär im Inneren dieser Kanäle, um den Überschuß an positiver Ladung auf den K(4)-Lagen auszugleichen. ESR-spektroskopische Untersuchungen zeigen, daß ein Elektron, falls es sich in einem einzelnen Kanal befindet, über eine Strecke delokalisiert ist, die sechs bis acht Elementarzellen (4.5 bis 6.0 nm) umfaßt. Mehr über das gezielte Einbringen von Elektronen in poröse Festkörper berichten P. A. Anderson, A. R. Armstrong und P. P. Edwards auf S. 669 ff.



AUFSÄTZE

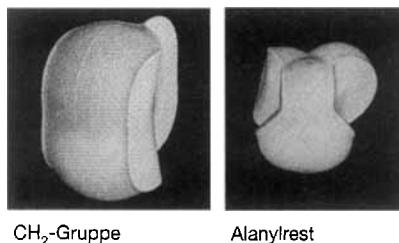
Inhalt

Wie Epoxide, nur nützlicher – so könnte man, den Titel einer Arbeit von K. B. Sharpless paraphrasierend, chirale Aziridine charakterisieren. Die leicht zugänglichen, gespannten Heterocyclen **1** lassen sich als chirale Substrate, Auxiliare, Reagentien und Liganden bei der Synthese enantiomerreiner Verbindungen einsetzen.



D. Tanner* 625–646

Chirale Aziridine – Herstellung und stereo-selektive Transformationen



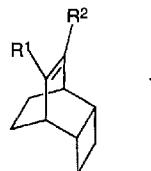
R. F. W. Bader*, P. L. A. Popelier,
T. A. Keith 647–659

Die theoretische Definition einer funktio-nellen Gruppe und das Paradigma des Molekülorbitals

Atome in Molekülen sind doch quanten-mechanisch definierbar. Diese Aussage und ihre Gültigkeit auch für die funktionelle Gruppe des Chemikers wird hier bewiesen. Die quantenmechanisch berechneten Gruppen sind dadurch gekennzeichnet, daß sie samt ihren Eigen-schaften genauso übertragbar sind wie die empirisch definierten funktionellen Gruppen. Zwei bildliche Darstellungen so berechneter Gruppen sind rechts zu sehen.

Die Suche nach Leitstrukturen vereinfachen dürften Bibliotheken, die aus nicht-natürlichen Verbindungen bestehen, da die mit ihnen ermittelten Leitstrukturen weniger Modifikationen erforderlich machen sollten, um zum Wirkstoff zu gelangen, als die aus Peptid- und Oligonucleotid-Bibliotheken abgeleiteten. Eine von Cho et al. beschriebene Oligocarbamat-Bibliothek und eine von Hobbs DeWitt et al. vorgestellte Benzodiazepin-Bibliothek sollten den Weg zu einer Vielzahl von Verbindungs-Bibliotheken gewiesen haben.

Fast ausschließlich als Ligand wurde 1,5-Cyclooctadien (COD) bislang in Übergangsmetallkomplexen eingesetzt. Nun fanden Trost et al. kürzlich eine Ruthenium-katalysierte Reaktion, bei der COD als Bishomodiens in einer Cyclisierung mit Alkinen fungiert, bei der in guten Ausbeuten Derivate des Tricyclo[4.2.2.0^{2,5}]dec-7-ens **1** gebildet werden. Damit wird COD zu einem Synthesebaustein.



R. M. J. Liskamp* 661–664

Neue Verbindungs-Bibliotheken: Pseudo-biopolymere und Diversomere

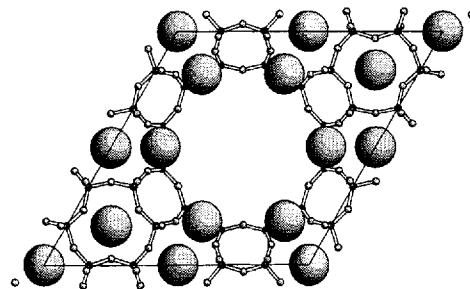
ZUSCHRIFTEN

Ein Netzwerk aus alternierenden, eckenverknüpften CoO_4^- - und PO_4^- -Tetraedern bildet die blaue Titelverbindung, deren Co^{II} -Zentren ausschließlich – wie die Farbe andeutet – tetraedrisch umgeben sind. Die Kanäle, deren Porenöffnungen in einer Richtung aus regelmäßigen, sonst gestauchten Achtecken gebildet werden, sind parallel zu den kristallographischen Achsen angeordnet.

J. Chen, R. H. Jones, S. Natarajan, M. B. Hursthause, J. M. Thomas* 667–668

Ein neues Cobaltphosphat mit Hohlraumstruktur und tetraedrisch koordinierten Co^{II} -Zentren: $\text{CoPO}_4 \cdot 0,5 \text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2$

Bei der Behandlung von dehydratisiertem Zeolith L mit Kaliumdampf werden die Gastatome spontan ionisiert, und die freiwerdenden Elektronen verteilen sich zwischen die Kalium-Kationen, die um die eindimensionalen Kanäle des Zeolithen herum angeordnet sind (Strukturbild rechts). Dieses Phänomen zeigt einen möglichen Weg zu Verbindungen, die ultrafeine, leitende Drähte enthalten.



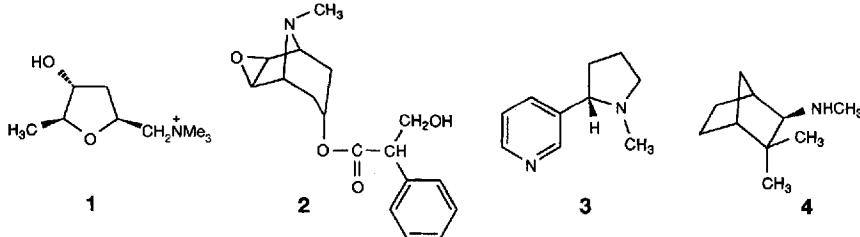
P. A. Anderson*, A. R. Armstrong, P. P. Edwards* 669–671

Ionisierung und Elektronendelokalisierung in Kalium-Zeolith-L: eine kombinierte Neutronenbeugungs- und ESR-Studie

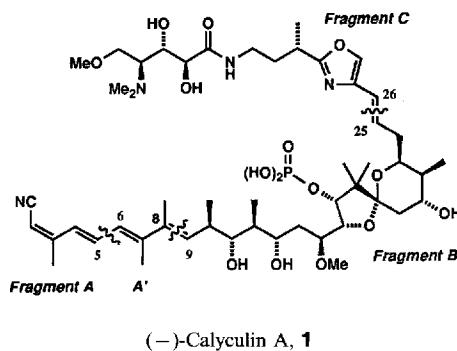
Deutliche Gemeinsamkeiten aber auch deutliche Unterschiede lassen sich mit Hilfe künstlicher neuronaler Netze bei **1–4** erkennen. Als ähnlich trotz deutlich verschiedener Strukturen werden jeweils die Moleküle erkannt, die an den gleichen Rezeptor binden (**1** und **2** bzw. **3** und **4**).

J. Gasteiger*, X. Li 671–674

Abbildung elektrostatischer Potentiale muscarinischer und nicotinischer Agonisten mit künstlichen neuronalen Netzen



In einer Tour de Force gelang die erste Totalsynthese der Titelverbindung **1** – das unnatürliche *ent*-**1** war schon früher synthetisiert worden – durch Kupplung der Fragmente A, A', B und C. Entscheidende Schritte der Synthese sind einige Aldolreaktionen beim Aufbau von Fragment B, wobei die stereoselektive Kupplung chiraler Fragmente gelang.

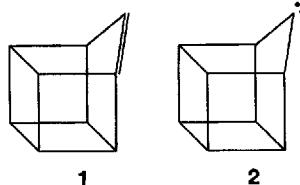


Überraschend ist der Strukturtyp, der für das Gashydrat von NO nun röntgenographisch bestimmt wurde: Anders als das ihm sehr ähnliche CO bildet NO ein Gashydrat des Strukturtyps II, der bisher nur bei größeren Molekülen (van-der-Waals-Radius > 5.8 Å) und den unpolaren kleinen Molekülen N₂ und O₂ nachgewiesen worden war. Damit ist die Frage nach den Kriterien, die den Strukturtyp von Gashydraten bestimmen, wieder offen.

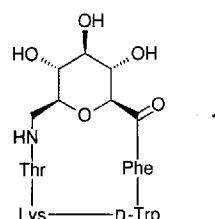
Verkürzte Metall-Metall-Bindungen durch elektrostatische Anziehung in der dipolaren (Metall^{δ+} Metal^{δ-}) -Struktureinheit konnten in den Heterodi- und Heterotrimetallkomplexen vom Typ **1** bzw. **2** nachgewiesen werden. Diese wurden aus den Imidokomplexen [(NtBu)₃ReCl] oder [(NtBu)₂MoCl₂] mit Carbonylmetallaten [M]⁻ hergestellt werden. [M] = CpMo(CO)₃, CpW(CO)₃, Mn(CO)₅, CpFe(CO)₂, Co(CO)₄.



Als Singulett-Diradikal und nicht als Olefin sollte 1(9)-Homocuben **1** nach quantenchemischen ab-initio-Rechnungen bezeichnet werden. **1** und das Isomer **2** unterscheiden sich hinsichtlich der Energie kaum, was die ungewöhnliche, reversible Umlagerung **1** ⇌ **2**, die über eine C-C-Gerüstumlagerung verläuft, erklärt.



Eine Zuckeraminosäure im Peptidrückgrat kennzeichnet eine neuartige Klasse unnatürlicher Peptidbausteine mit interessanten Eigenschaften. Durch Einbau einer synthetisch leicht zugänglichen Zuckeraminosäure in Peptide lassen sich deren Struktur und Pharmakokinetik gezielt beeinflussen. Dies wird am Beispiel cyclischer und linearer Somatostatin- (**1**) und Enkephalin-Analoga gezeigt.



N. Tanimoto, S. W. Gerritz,
A. Sawabe, T. Noda, S. A. Filla,
S. Masamune* 674–677

Synthese von natürlich vorkommendem (–)-Calyculin A

A. Hallbrucker* 677–679

Ein Gashydrat von Stickstoffmonoxid

J. Sundermeyer*, D. Runge,
J. S. Field 679–682

Direkte Metall-Metall-Bindungen zwischen höher- und niedervalenten Komplexfragmenten: Reaktion von Metallbasen mit Metallsäuren [Re(NR)₃]⁺ und [Mo(NR)₂]²⁺

M. C. Holthausen,
W. Koch* 682–684

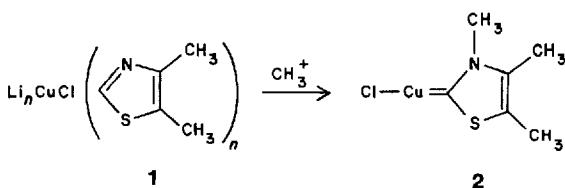
1(9)-Homocuben und 9-Homocubyliden: theoretische Untersuchung zu Strukturen, Energien und Umlagerungsreaktionen

E. Graf von Roedern,
H. Kessler* 684–686

Eine Zuckeraminosäure als neuartiges Peptidmimetikum

H. G. Raubenheimer*, S. Cronje,
P. H. van Rooyen, P. J. Olivier,
J. G. Toerien 687–688

Synthese und Kristallstrukturanalyse eines Monocarbenkupferkomplexes



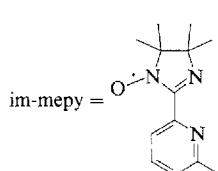
Der Südatlantik ist als Quelle und Senke für anthropogene Verunreinigungen von globaler Bedeutung. Im Beitrag wird gezeigt, daß die Verteilung von polychlorierten cyclischen Kohlenwasserstoffen zwischen Oberflächenwasser und Atmosphäre in dieser Region mit Hilfe der klassischen Thermodynamik im Sinne eines temperatur-abhängigen Gleichgewichts verstanden werden kann – ein neues Beispiel für das Konzept einer globalen Umweltchemie.

J. Schreitmüller,
K. Ballschmiter* 688–691

Die Gleichgewichtsverteilung von schwer-flüchtigen Organochlorverbindungen zwischen Atmosphäre und Oberflächenwasser im Atlantischen Ozean

Auf der orthogonalen Anordnung der magnetischen Orbitale der Nitroxid-Liganden in 1 beruht das magnetische Verhalten dieses Komplexes: Temperaturabhängige Messungen der magnetischen Suszeptibilität zeigen, daß das Produkt $\chi_m T$ mit fallender Temperatur stetig zunimmt und bei 40 K ein Plateau erreicht ($0.96 \text{ emu mol}^{-1}$), bei Temperaturen unter 20 K dagegen rasch gegen Null geht. Dieses Verhalten kann als ferromagnetische Austauschwechselwirkung zwischen den Nitroxid-Liganden interpretiert werden.

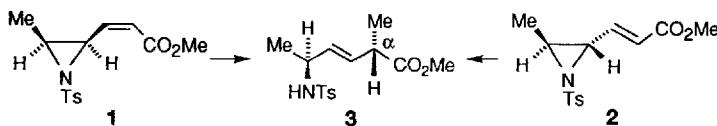
$[\text{Cu}^{\text{l}}(\text{im-mepy})_2]\text{PF}_6$ 1



H. Oshio*, T. Watanabe, A. Ohto,
T. Ito*, U. Nagashima 691–692

Starke, über ein diamagnetisches Cu^{l} -Ion vermittelte ferromagnetische Austausch-wechselwirkungen zwischen Iminonitroxid-Liganden in $[\text{Cu}^{\text{l}}(\text{im-mepy})_2](\text{PF}_6)$

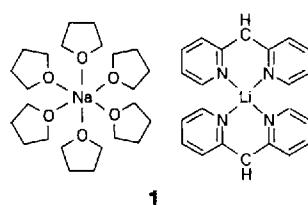
Gibt es eine Erklärung dafür, daß die beiden Enoate **1** und **2** mit Organokupfer-Reagentien zum gleichen Produkt **3** reagieren? Die absolute Konfiguration an der alkylierten α -Position und die (*E*)-Konfiguration des biologisch bedeutsamen, N-ge-schützten Dipeptidisoster **3** spiegeln die Vorzugskonformationen der Ausgangsverbindungen **1** und **2** wider. Diese wiederum lassen sich über die 1,3-Allylspannung erklären.



T. Ibuka*, K. Nakai, H. Habashita,
Y. Hotta, N. Fujii, N. Mimura,
Y. Miwa, T. Taga,
Y. Yamamoto 693–695

Ein neuer Weg zu diastereomerenreinen (*E*)-Alken-Dipeptidisostenen ausgehend von β -Aziridinyl- α , β -enoaten durch Umsetzung mit Organokupfer-Reagentien

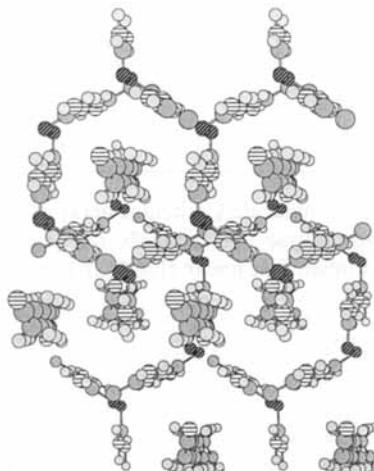
Das erste strukturell charakterisierte Natriumolithat **1** konnte durch selektive Transmetallierung von $[\text{Li}\{(2-\text{NC}_5\text{H}_4)_2\text{CH}\}(\text{thf})_2]$ **2** mit der Superbase **2**/NaO*t*Bu erhalten werden. Der Austausch nur eines halben Moläquivalents der Li-Ionen in **2** ist auf die geeignete Gestalt und Basizität des Bis(pyridyl)methyl-Liganden zurückzuführen.



H. Gornitzka, D. Stalke* 695–698

Umlagerung und selektive Transmetallie-rung von Bis(pyridyl)methylolithium

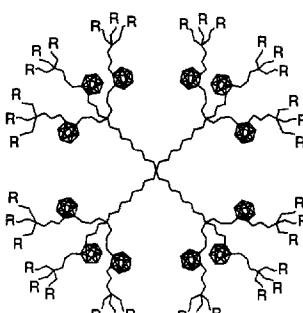
Was geschieht, wenn der Gast dem Wirt nicht paßt? Der Gast wird nicht aufgenommen – oder der Wirt ändert sich! In der Harnstoff-Einschlußverbindung mit Sebacinsäuredinitril paßt sich die Wirtstruktur den Erfordernissen des über Wasser-stoffbrückenbindungen fest gebun-den Gastmoleküls an, so daß ein unüblicher Kristallbau resultiert (Bild rechts). Durch den Struktur-vergleich mit der entsprechen-den, herkömmlich kristallisierenden (D_4)Harnstoff-Einschlußverbindung werden Hinweise für die Gründe die-ses Strukturwechsels aufgezeigt.



M. D. Hollingsworth*,
B. D. Santarsiero,
K. D. M. Harris 698–701

Zickzackförmige Kanäle in der Struktur von Sebacinsäuredinitril/Harnstoff

Das wasserlösliche, ortsspezifisch im Inneren mit zwölf Carboraneinheiten funktionalisierte Dendrimer **1** und eines mit vier B-C-Ikosaeder in der ersten Generation konnten aus dem entsprechenden Dodeca- bzw. Tetraein hergestellt werden. Damit gelang erstmals die innere Modifizierung von Dendrimern in einem definierten Abstand von der Oberfläche. Wasserlösliche B-Cluster sind in der Krebstherapie und der Katalyse von Bedeutung.

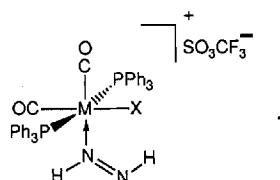


1

G. R. Newkome*, C. N. Moorefield,
J. M. Keith, G. R. Baker,
G. H. Escamilla 701–703

Chemische Umsetzungen im Inneren einer Vorstufe von unimolekularen Micellen: Bor-Supercluster durch ortsspezifische Addition von $B_{10}H_{14}$ an Kaskadenmoleküle

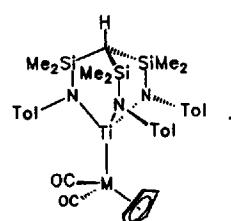
Der zweifelsfrei charakterisierte *trans*-HN=NH-Ligand in **1 ($M = Os$), bei dessen Röntgenstrukturanalyse die beiden H-Atome lokalisiert und verfeinert werden konnten, ist das wichtigste Strukturmerkmal dieser erstaunlich stabilen Verbindung. **1** und der analoge Ru-Komplex konnten durch Oxidation der entsprechenden einzähnigen Hydrazinkomplexe hergestellt werden.**



T.-Y. Cheng, A. Ponce,
A. L. Rheingold,
G. L. Hillhouse* 703–705

Hydroxylamin, Hydrazin und Diazen als einzähnige Liganden in Ruthenium- und Osmiumkomplexen

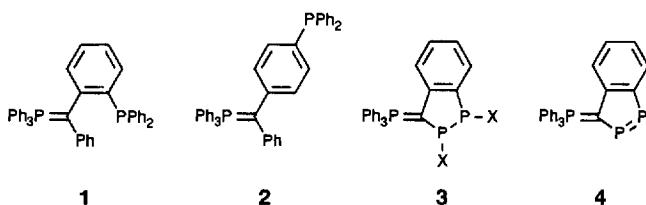
Nichtüberbrückte Ti-Fe-, Ti-Ru- und Ti-Co-Bindungen sind in den stabilen zweikernigen Verbindungen vom Typ **1** enthalten ($M = Fe$, Ru, Co). Sie wurden aus dem entsprechend komplexierten Titanbromid und Carbonylmetallaten synthetisiert. Die Stabilisierung des frühen Übergangsmetalls durch die mehrzähnigen Liganden ist hierbei sicherlich der Schlüssel zum Erfolg.



S. Friedrich, H. Memmler, L. H. Gade*,
W.-S. Li, M. McPartlin 705–708

Titankomplexe mit tripodalen Amidoligan-den: Bausteine stabiler heterodinuklearer Komplexe mit stark polaren Metall-Metall-Bindungen

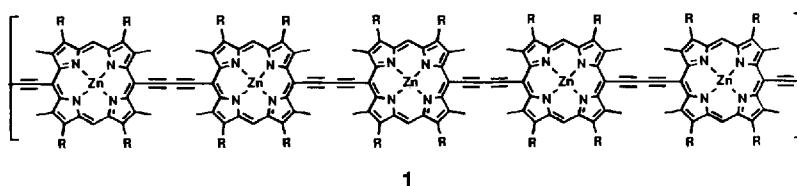
In *ortho*- oder *para*-Stellung eines C-Phenylrings von $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CPh}_2$ kann Chlordiphenylphosphoran unter Bildung von **1** bzw. **2** substituieren. Über eine wahrscheinlich intramolekulare *ortho*-Substitution entstehen aus *C*-Dihalogenphosphino-C-phenyl-Ylid Ph₃P=C(PX₂)Ph mit PX₃ (X = Cl, Br) dagegen 1,2-Dihalogen-1,2-diphosphaindane **3** und daraus durch Reduktion die Titelverbindungen **4**.



G. Jochem, A. Schmidpeter*,
M. Thomann, H. Nöth 708–711

3-Phosphonio-1,2-diphosphaindene und die elektrophile Substitution von C-Phenylsubstituierten Yilden

Im IR-Bereich liegt die π,π^* -Absorptionskante (Q-Bande) des löslichen Porphyrinpolymers **1**, die obendrein ungewöhnlich intensiv ist. Elektroabsorptionsspektren zeigen, daß das Polymer **1** eine sehr große nichtlineare Suszeptibilität dritter Ordnung aufweist.

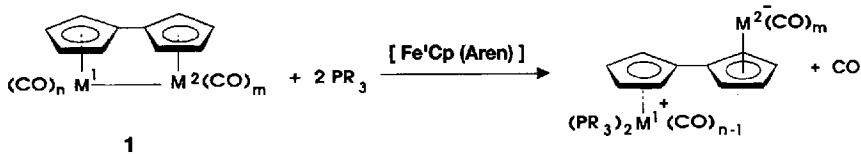


H. L. Anderson*, S. J. Martin,
D. D. C. Bradley* 711–713

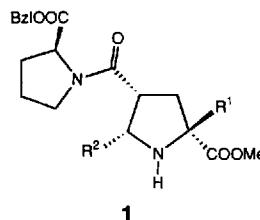
Synthese und nichtlineare optische Eigen-
schaften dritter Ordnung eines konjugierten
Porphyrinpolymers

Die Zukunft der Subnitrid-Chemie erscheint vielversprechend: M_6 -Oktaeder mit zentralem N-Atom wurden jetzt in der neuen Verbindung $Na_{16}Ba_6N$ und im schon länger bekannten „ Ag_8Ca_3 “ nachgewiesen – in Wirklichkeit handelt es sich dabei um das isotype $Ag_{16}Ca_6N$ (mit 0.7 % N)! Die M_6 N-Oktaeder sind in eine Matrix aus Na bzw. Ag eingebettet. Zahlreiche Phasen mit Ag_8Ca_3 -Struktur vom Typ $Ni_6Si_2M_3$ und $Ni_6Al_2M_3$ (M = Seltenerdmetall) könnten sich ebenfalls als durch interstitielle Atome stabilisiert erweisen.

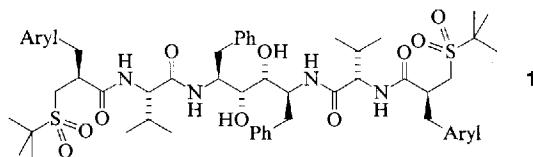
Bei 20°C in nur fünf Minuten gelingt die intramolekulare Disproportionierung von Dimetallkomplexen **1** mit Fulvalenbrücke in Gegenwart von $PM\acute{e}_3$ oder $P(OM\acute{e})_3$, wenn Elektronenreservoirkomplexe des Typs $[Fe^I Cp(Aren)]$ als Katalysatoren dienen. $M^1 = Mo, W, Fe, Ru; M^2 = Mo, W; n = 2, 3; m = 3$; Aren = C_6H_6, C_6Me_6 . Die Heterozweikernkomplexe reagieren dabei regioselektiv.



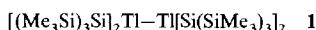
Aus Schiff-Basen aliphatischer und aromatischer Aminosäureester erhältliche Azomethin-Ylide gehen mit *N*-Acryloyl-(*S*)-prolinbenzylester in THF bereits bei tiefen Temperaturen asymmetrische 1,3-Dipolare Cycloadditionen ein. Dabei werden in zufriedenstellenden Ausbeuten hochsubstituierte Pyrrolidine des Typs **1** in ausgezeichneten Diastereomererhältnissen gebildet, aus denen leicht die entsprechenden 2,4-Dicarbonsäuren hergestellt werden können. Bzl = Benzyl.



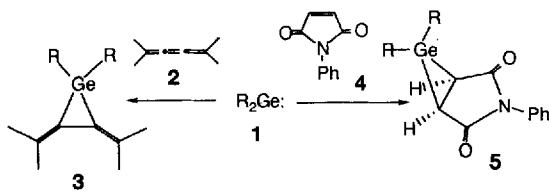
Im Kilogramm-Maßstab können potente Inhibitoren der HIV-Protease wie **1** durch diastereoselektive, reduktive Dimerisierung homochiraler Peptidaldehyde hergestellt werden. Möglich wird dies durch den Einsatz von Niob- oder *in situ* erzeugten Vanadium-Katalysatoren im entscheidenden Reaktionsschritt, Aryl = 1-Naphthyl.



Eine 291.4 pm lange Tl-Tl-Bindung ist das herausragende Strukturmerkmal der Thallium(II)-verbindung **1**, dem Produkt der Umsetzung von $RbSi(SiMe_3)_3$ mit $TlN(SiMe_3)_2$. Das in Lösung thermolabile, rote **1** ist im festen Zustand längere Zeit beständig.



An elektronenreiche und elektronenarme Olefine kann das Germaniyl **1** addiert werden: Die Reaktion mit dem Hexatrien **2** ergibt **3**, die mit *N*-Phenylmaleimid **4** führt zum bicyclischen Germiran **5**. Beide Germirane, **3** und **5**, konnten durch Röntgenstrukturanalysen charakterisiert werden. $R = (Me_3Si)_2CH$.



G. J. Snyder, A. Simon* 713–715

Diskrete M_6N -Oktaeder in den Subnitriden $Na_{16}Ba_6N$ und $Ag_{16}Ca_6N$ – eine Überprüfung des Ag_8Ca_3 -Typs

D. S. Brown, M.-H. Delville-Desbois, R. Boese, K. P. C. Vollhardt*, D. Astruc* 715–717

Elektronenreservoirkomplexe $[Fe^I Cp(Aren)]$ als selektive Initiatoren für eine neue Elektrokatalysereaktion: Synthese fulvalenverbrückter homo- und heterozweikerniger Zwitterionen

H. Waldmann*, E. Bläser, M. Jansen, H.-P. Letschert 717–719

Asymmetrische Synthese hochsubstituierter Pyrrolidine durch 1,3-Dipolare Cycloaddition von Azomethin-Yilden an *N*-Acryloylprolinbenzylester

B. Kammermeier*, G. Beck, D. Jacobi, H. Jendralla* 719–721

Vanadium(II)- und Niob(III)-induzierte, diastereoselektive Pinakol-Kupplung homochiraler Peptidaldehyde zu C_2 -symmetrischen HIV-Protease-Inhibitoren

S. Henkel, K. W. Klinkhammer*, W. Schwarz 721–723

Tetrakis(hypersilyl)dithallium($Tl-Tl$) – eine Verbindung des zweiwertigen Thalliums

W. Ando*, H. Ohgaki, Y. Kabe 723–725

Stabile Germiranderivate

* Korrespondenzautor

Coordination Chemistry of Aluminum · G. H. Robinson	<i>W. Uhl</i>	727
Kinetic Theory and Irreversible Thermodynamics · B. C. Eu	<i>D. Woermann</i>	727
The Inositol Phosphates. Chemical Synthesis and Biological Significance · D. C. Billington	<i>B. V. L. Potter</i>	728
Supermolecular Architecture. Synthetic Control in Thin Films and Solids · T. Bein	<i>N. Herron</i>	729
Chemistry of Iron · J. Silver	<i>S. Pohl</i>	729
Determination of Thermodynamic Properties · B. W. Rossiter, R. C. Baetzold	<i>H. K. Cammenga</i>	730
Photodissociation Dynamics · R. Schinke	<i>P. Wiesen</i>	731
Das Bourbaki-Gambit · C. Djerassi	<i>H. Hopf, A. Plagens</i>	731
Carbohydrates. Synthetic Methods and Applications in Medicinal Chemistry · H. Ogura, A. Hasegawa, T. Suami	<i>V. I. Ognyanov, A. P. Kozikowski</i>	732
Half a Century of Free Radical Chemistry · D. H. R. Barton, S. I. Parekh	<i>B. Giese</i>	733
Biosensors. Theory and Applications · D. G. Buerk	<i>U. Bilitewski</i>	734
Biocatalysts in Organic Synthesis · J. Halgas	<i>W.-D. Fessner</i>	734

Autorenregister und Konkordanz A-45**Neue Produkte A-39****Vorschau A-46****Veranstaltungen 624**

Englische Fassungen aller Aufsätze, Zuschriften und Highlights dieses Heftes erscheinen im zweiten Märzheft der *Angewandten Chemie International Edition in English*. Entsprechende Seitenzahlen können einer Konkordanz im ersten Aprilheft der *Angewandten Chemie* entnommen werden.