

# ANGEWANDTE CHEMIE

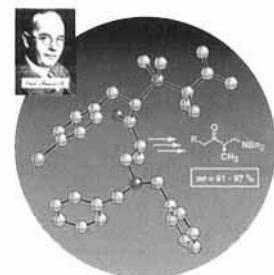
Herausgegeben  
von der Gesellschaft  
Deutscher Chemiker

1996  
108/9

Seite 997–1108

## TITELBILD

Das Titelbild zeigt das Kugel-Stab-Modell eines  $\alpha$ -silylierten  $\beta$ -Dibenzylaminoketons (Farocode: C = grau, O = rot, N = blau, Si = grün und Br = weinrot), das einfach aus Butanon zugänglich ist und aus dem sich durch racemisierungsfreie Desilylierung leicht das entsprechende Aminoketon synthetisieren lässt. Diese Umwandlung gelingt mit einer ganzen Reihe silylierter Vorstufen. Damit wurde knapp 80 Jahre nach der Entdeckung der Aminomethylierung von Aldehyden und Ketonen durch Carl Mannich erstmals eine praktikable enantioselektive Mannich-Reaktion möglich. Mehr über diesen neuartigen Syntheseweg zu  $\beta$ -Aminoketonen, die von großem präparativem Interesse sind, berichten D. Enders et al. auf den S. 1059 ff.



## AUFSÄTZE

Inhalt

Wie kann ein Enzym eine pericyclische Reaktion beschleunigen? Die Beantwortung dieser Frage und der, wie Lösungsmittel und Katalysatoren die Claisen-Umlagerung beeinflussen, liefert wichtige Informationen zum Reaktionsmechanismus und zeigt, daß die Fachwelt schlecht daran getan hat, diese Effekte zu ignorieren.

Zur Aufklärung der vielfältigen Mechanismen, nach denen Kohlenwasserstoff-Übergangsmetall-Komplexe protoniert werden, haben besonders kinetische Analysen beigetragen. So sind die erzielbaren Selektivitäten bei der Freisetzung der Kohlenwasserstoffe nur selten auf den einfachen regio- und stereospezifischen Angriff eines Protons zurückzuführen, sondern hängen maßgeblich davon ab, ob zunächst das Metallatom oder der Kohlenwasserstoffligand protoniert wurde, und davon, welche Reaktionen (H-Wanderung, Deprotonierung, Zweitprotonierung usw.) sich anschließen.

B. Ganem\* ..... 1014–1023

Der Mechanismus der Claisen-Umlagerung – ein Déjà-vu

R. A. Henderson\* ..... 1024–1046

Protonierung von ungesättigten Kohlenwasserstoffliganden: Regio-, Stereo- und Produktspezifität

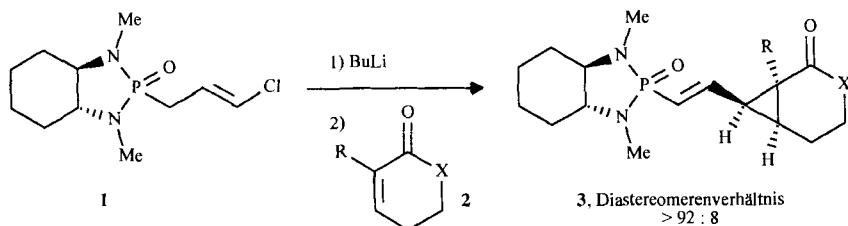
Größtenteils luft- und wasserbeständige, gut handhabbare Verbindungen sind die von Gladysz et al. synthetisierten Carbinderivate, von denen **1** das mit der bisher längsten C-C-Kette ist. Elektrochemisch sind die Re-Zentren in **1** voneinander unabhängig, was aber nicht für kürzere Homologe gilt.



U. H. F. Bunz\* ..... 1047–1049

Metallorganische „Kohlenstoffstangen“ – ein Längenrekord

Als neuartiges chirales Vinylcarben-Äquivalent verwenden S. Hanessian et al. das optisch aktive Chlorallylphosphonsäureamid **1**. Nach Deprotonierung addiert es sich an  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonylverbindungen **2**, R = H, Me, und liefert hochfunktionalisierte Cyclopropanderivate **3** mit hoher Enantiomerenreinheit. Das Substitutionsmuster der Cyclopropanderivate prädestiniert sie als Ausgangsmaterialien für viele Synthesen.

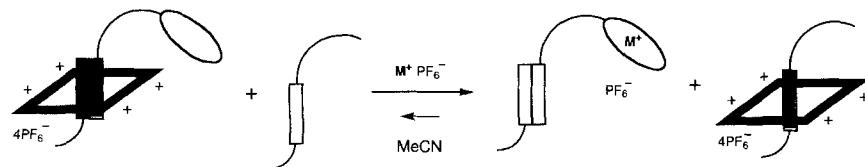


H.-U. Reiβig\* ..... 1049–1051

Neues bei enantioselektiven Synthesen von Cyclopropanen

## ZUSCHRIFTEN

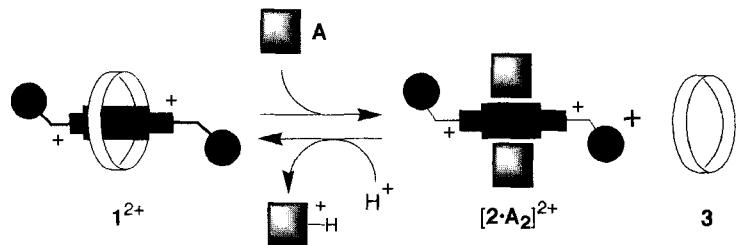
Ein negativer allosterischer Effekt tritt in einem [2]Pseudorotaxan auf, das ein 1,5-Dioxynaphthalinderivat mit einer [18]Krone-6-Endgruppe enthält, wenn diese  $K^+$ -Ionen komplexiert. Dieser Effekt kann genutzt werden, um eine optische Reaktion hervorzurufen, die UV-spektroskopisch verfolgt werden kann; das Prinzip ist unten schematisch gezeigt.



M. Asakawa, S. Iqbal, J. F. Stoddart\*, N. D. Tinker ..... 1054–1056

Ein Prototyp eines optisch reagierenden molekularen Schalters auf Pseudorotaxan-Basis

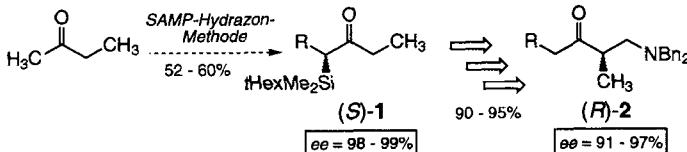
Das Ausfädeln des 2,7-Dibenzylazoniapyren-Dikations  $2^{2+}$  aus dem Pseudorotaxan  $1^{2+}$  gelingt durch Zugabe eines aliphatischen Amins **A**; Protonierung des Amins unterbricht die Wechselwirkung zwischen **A** und  $2^{2+}$  wieder, wodurch sich  $2^{2+}$  erneut in die 1,5-Dinaphtho-[38]krone-10 **3** einfädeln kann, was den gesamten Prozess reversibel gestaltet. Die Änderung der relativen Positionen der Komponenten kann durch Absorptions- und Lumineszenzspektroskopie verfolgt werden.



R. Ballardini, V. Balzani, A. Credi, M. T. Gandolfi, S. J. Langford, S. Menzer, L. Prodi, J. F. Stoddart\*, M. Venturi, D. J. Williams ..... 1056–1059

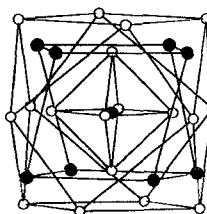
Einfache molekulare Maschinen: chemisch gesteuertes Ausfädeln und Rück einfädeln eines [2]Pseudorotaxans

Über die leicht zugänglichen Silylketone (*S*)-1 gelingen die ersten praktikablen asymmetrischen Mannich-Reaktionen zur regio- und hohenenantioselektiven  $\alpha$ -Amino-methylierung von Ketonen. Die synthetisch und pharmazeutisch wertvollen Mannich-Basen (*R*)-2 werden in ausgezeichneten Ausbeuten und hohen Enantiomeren-überschüssen erhalten. *t*Hex = 1,1,2-Trimethylpropyl.

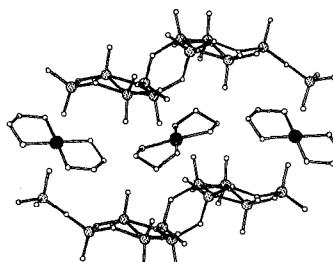


**Neue Zintl-Anionen  $X_6^{10-}$**  ( $X = \text{Si, Ge}$ ) treten in den Verbindungen  $\text{Ba}_4\text{Li}_2\text{Si}_6$ ,  $\text{Ba}_4\text{Li}_2\text{Ge}_6$  und  $\text{Ba}_{10}\text{Ge}_7\text{O}_3$  auf. Die Bindungsverhältnisse in den Anionen sowie deren Wechselwirkungen mit den Kristallfeldern können mit Hilfe der Elektronen-Lokalisierungs-Funktion (ELF) beschrieben werden, deren Verlauf kovalente Bindungen, n-Elektronenpaare und Rumpforschalen sichtbar macht. Das Auftreten der sechsgliedrigen Si- und Ge-Ringe belegt, daß  $10\pi$ -Elektronen-Hückel-Arene bei höheren Elementen der Gruppe 14 eine Alternative zur Bildung diskreter Doppelbindungen sind.

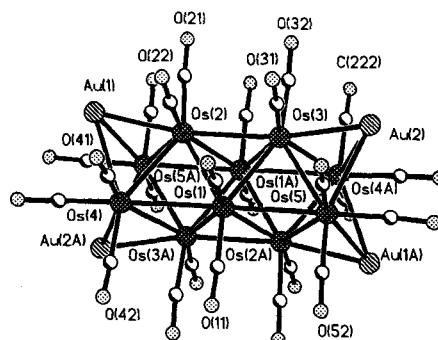
**Lithiumreiche Hauptgruppenelementcluster** charakterisieren die Verbindungen **1** und **2** (rechts: Struktur von **1** ohne Silylsubstituenten; schwarz = P, O, weiß = Li), die durch Lithierung des entsprechenden primären Silylphosphans bzw. -arsans mit *n*BuLi in Gegenwart von  $\text{Li}_2\text{O}$  erhalten werden. Die Gerüste von **1** und **2** werden als zwei interpenetrierende Schalen von silylierten P- bzw. As-Dianionen und Li-Kationen mit der Formalladung  $-4$  beschrieben, die einen  $[\text{Li}_6\text{O}]^{4+}$ -Oktaeder beherbergen.



**Eine neue Klasse von Feststoffen** sind die durch Hydrothermalsynthese erhaltenen Verbindungen  $(\text{L}_2\text{M})[\text{VO}_x]$  (mit L = zweizähniges Amin, M = Cu oder Zn), die aus gemischvalenten Vanadiumoxidschichten mit intercalierten Komplexen aufgebaut sind. Ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur einer entsprechenden Verbindung mit M = Cu und L = Ethyldiamin ist rechts gezeigt.



**Schwächere Os-Os-Bindungen** als in konventionellen mehrkernigen Os-Clustern sind die Besonderheit des röhrenförmigen Clusterkerns der Titelverbindungen (R = Me, Ph). Die Bindungslängen sind im Falle von R = Me durch Röntgenstrukturanalyse (Bild rechts, Phosphanliganden an den Au-Zentren weggelassen) abgesichert. Erhalten werden diese Verbindungen durch Reduktion des Dianions  $[\text{Os}_{10}(\text{CO})_{26}]^{2-}$  und anschließende Addition des Kations  $[\text{Au}(\text{PPh}_2\text{R})]^+$ .



D. Enders\*, D. Ward, J. Adam,  
G. Raabe ..... 1059-1062

Effiziente regio- und enantioselektive Mannich-Reaktionen

H. G. von Schnerring\*, U. Bolle, J. Curda,  
K. Peters, W. Carrillo-Cabrera, M. Somer,  
M. Schultheiss, U. Wedig ..... 1062-1064

Hückel-Arene mit zehn  $\pi$ -Elektronen: Die cyclischen Zintl-Anionen  $\text{Si}_6^{10-}$  und  $\text{Ge}_6^{10-}$ , isoster mit  $\text{P}_6^{4-}$  und  $\text{As}_6^{4-}$

M. Driess\*, H. Pritzkow, S. Martin,  
S. Rell, D. Fenske,  
G. Baum ..... 1064-1066

Molekulare, schalenartig aufgebaute Dilithium(silyl)phosphandiid- und Dilithium(silyl)arsandiid-Aggregate mit einem  $[\text{Li}_6\text{O}]^{4+}$ -Kern

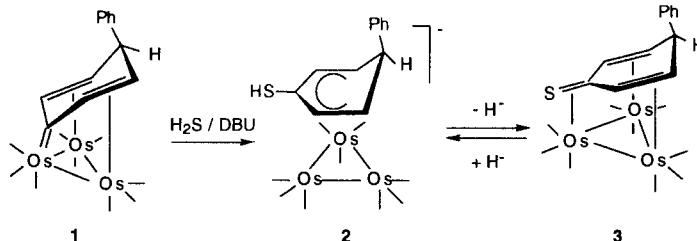
Y. Zhang, J. R. D. DeBord,  
C. J. O'Connor, R. C. Haushalter\*,  
A. Clearfield\*, J. Zubietta\* ..... 1067-1069

Koordinationschemie im Festkörper: Hydrothermalsynthese von Vanadiumoxiden mit Schichtstruktur und intercalierten Metallkomplexen

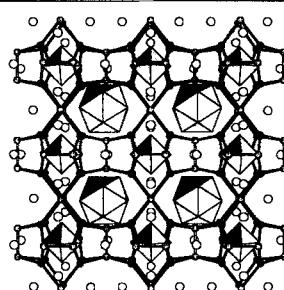
Z. Akhter, S. L. Ingham, J. Lewis\*,  
P. R. Raithby ..... 1070-1071

$[\text{Os}_{10}(\text{CO})_{24}\{\text{Au}(\text{PPh}_2\text{R})\}_4]$ : ein röhrenförmiger Carbonylosmium-Heterodimetallcluster

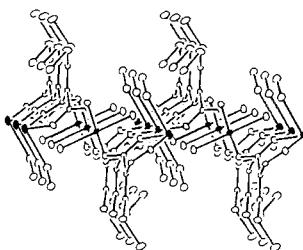
**Unter Bildung des Thiolkomplexes 2** reagiert der side-on koordinierte Carbenligand des Clusterkomplexes **1** mit  $H_2S$ /DBU. Bei Abstraktion eines Hydridions aus dem Komplex **2** entsteht in einer reversiblen Reaktion der Thioketonkomplex **3**. Als Mechanismus wird vorgeschlagen, daß während der Hydridabstraktion mit  $[Ph_3C][BF_4]$  zuerst ein Proton von der Thiolgruppe auf den anionischen Cyclohexadienylring übertragen und das Wasserstoffatom schließlich als Hydridion entfernt wird. DBU = 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en.



**Die kubischen Zintl-Phasen**  $Na_{14}K_6Tl_{18}M$  ( $M = Mg, Zn$ ) sind nicht nur Abkömlinge von  $Na_4K_6Tl_{13}$ , sondern auch isostrukturell mit den intermetallischen Verbindungen  $Mg_2Zn_{11}$ ,  $Mg_2Al_5Cu_6$  und  $Na_2In_5Au_6$ . Im Strukturausschnitt sind die isolierten  $Tl$ -Oktaeder und -Ikosaeder, deren elektronische Eigenschaften sich durch Variation der Kationen  $M$  gut verändern lassen, durch Polyederdarstellungen hervorgehoben.

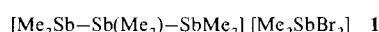


**Ein altes Thema wird wieder aktuell:** Durch „Beimengungen“ gefärbte Kristalle aromatischer Carbonsäuren sind zwar aus dem wissenschaftlichen Dialog verschwunden, erneute Bedeutung gewinnen derartige Mischkristalle jedoch als „überlegene“ Modellsysteme zur Untersuchung der Wirt-Gast-Wechselwirkungen, die in der MALDI-Massenspektrometrie eine entscheidende Rolle spielen. Die Orientierung absorbiert Farbstoffe lässt sich mit Polarisationsspektroskopie bestimmen, und die Rolle der Ladungsübertragung wird anhand der Kristallstruktur von Malachitgrün-Hydrogenphthalat diskutiert.

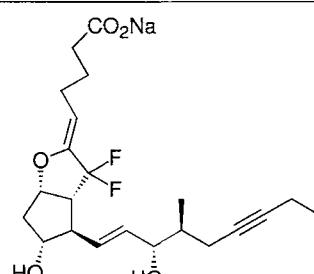


**Durch Verknüpfung von Mangan(II)- und Kupfer(II)-Ionen mit dem Dianion von 2,2-Bis(methylthio)-methylidenmalonsäure lassen sich ferrimagnetische Schichtverbindungen herstellen. Die Schichten sind über Schwefel-Schwefel-Wechselwirkungen zwischen den Methylthio-Seitenarmen der Liganden gestapelt; ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur ist rechts gezeigt.**

**Nur im Kristall stabil ist 1**, die erste Verbindung mit einem mehrkernigen Organoantimon-Kation. Zwischen den Ionen bestehen  $Sb \cdots Sb$ - und  $Sb \cdots Br$ -Kontakte. In Lösung zerfällt **1** wieder in die Edukte  $Me_2SbBr$  und  $Me_4Sb_2$ . Diese tauschen bei der Bildung von **1** die  $Me_2Sb$ -Gruppen aus.



**Außerordentlich stabil** ist das Difluorprostacyclin **1**, das in In-vitro-Tests die ADP-induzierte Aggregation menschlicher Blutplättchen effektiver als alle anderen bekannten Prostacyclin-Derivate inhibiert. Schlüsselschritte in der Synthese von **1** sind die Fluorierung des Corey-Lactons mit  $(PhSO_2)_2NF$  in Gegenwart von  $MgBr_2$  und die anschließende Einführung der  $\alpha$ -Seitenkette durch eine Wittig-Reaktion.



J. U. Köhler, J. Lewis\*,  
P. R. Raithby ..... 1071–1073

Reaktionen zwischen einem Triosmiumcluster mit side-on koordiniertem Carbenliganden und Schwefelverbindungen unter Bildung eines Thioketonkomplexes

Z.-C. Dong, J. D. Corbett\* .... 1073–1076

$Na_{14}K_6Tl_{18}M$  ( $M = Mg, Zn, Cd, Hg$ ) und  $Na_{13.5}Sm_{0.5}K_6Tl_{18}Na$ : neuartige Phasen vom  $Mg_2Zn_{11}$ -Strukturtyp mit oktaedrischen und zentriert-ikosaedrischen Clustern

C. A. Mitchell, S. Lovell, K. Thomas,  
P. Savickas, B. Kahr\* ..... 1076–1078

Charge-Transfer-Wechselwirkungen in farbigen Kristallen aromatischer Carbonsäuren und deren Relevanz für die MALDI-Massenspektrometrie

J. Kim\*, J. M. Lim, Y.-K. Choi,  
Y. Do\* ..... 1079–1080

Eine neuartige ferrimagnetische Heterodimetall-Schichtverbindung

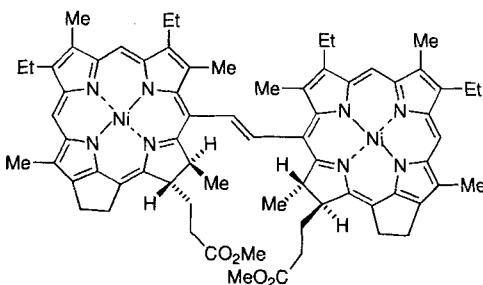
H. J. Breunig\*, M. Denker,  
E. Lork ..... 1081–1082

Ein dreikerniges Organoantimon-Kation; Struktur von  $[Me_2Sb-Sb(Me_2)-SbMe_2]-[Me_2SbBr_2]$

T. Nakano, M. Makino, Y. Morizawa,  
Y. Matsumura\* ..... 1082–1084

Synthese von neuartigen difluorierten Prostacyclinen – Erhöhung der Stabilität durch Fluorsubstituenten

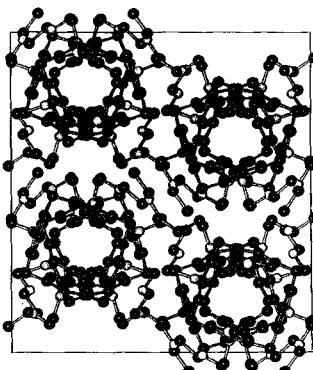
**Die ersten Ethylen-verbrückten Bischlorine** (z.B. 1) wurden durch Kupplung von  $\text{Ni}^{II}$ - oder  $\text{Zn}^{II}$ -Formylchlorinen mit niedervalentem Titan erhalten. Mit  $\text{O}_2$  in Toluol/Essigsäure unter Rückfuß werden sie partiell zu *trans*-Chlorin-Porphyrin-Verbindungen oder vollständig unter Isomerisierung zum entsprechenden *cis*-konfigurierten Bischlorin oxidiert.



L. Jaquinod, D. J. Nurco, C. J. Medforth, R. K. Pandey, T. P. Forsyth, M. M. Olmstead, K. M. Smith\* ..... 1085–1087

Synthese und Charakterisierung von Bischlorinen – McMurry-Reaktion von Formylchlorinen

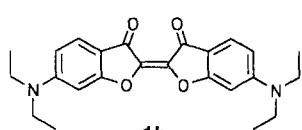
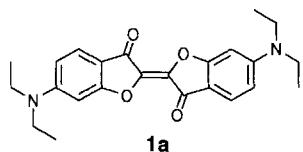
**Unendliche, dicht gepackte zeolithartige Röhren** mit einem Innendurchmesser von 4.1–4.5 Å bildet ein neuartiges doppeltes Calixaren im Festkörper (siehe schematische Darstellung der Struktur im Kristall rechts). In Lösung bindet es sowohl an den Enden als auch im zylindrischen Hohlraum  $\text{Ag}^+$ -Kationen.



J.-A. Pérez-Adelmar, H. Abraham, C. Sánchez, K. Rissanen, P. Prados\*, J. de Mendoza\* ..... 1088–1090

Ein doppeltes Calix[4]aren in 1,3-alternate-Konformation

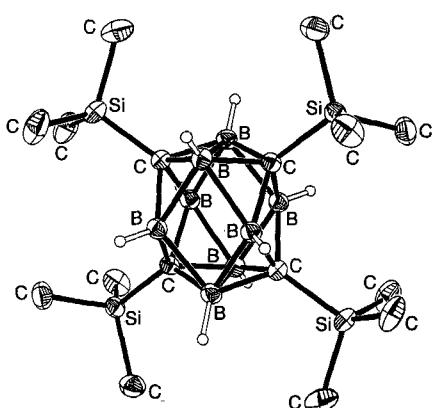
**Donorgruppen in den Positionen 6 und 6'** machen aus *trans*-Oxindigo langwellig absorbierende Fluoreszenzfarbstoffe wie **1a** mit großem Stokes-Shift. Das *cis*-Isomer **1b** weist eine noch langwelligere Absorption auf und fluoresziert im festen Zustand bereits weit im NIR-Bereich.



H. Langhals\*, B. Wagner ..... 1090–1093

Oxindigo: Farbvertiefung, starke Fluoreszenz und großer Stokes-Shift durch Donor-substitution

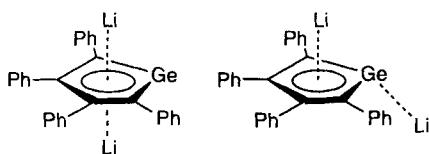
Als Zwischenstufen der Umlagerung von ikosaedrischen 1,2-Carboranen in entsprechende 1,7-Carborane wurden von Lipscomb Carborane mit kuboktaedrischer Struktur postuliert. Ein solches Carboran,  $(\text{CSiMe}_3)_4\text{B}_8\text{H}_4$ , wurde nun hergestellt und charakterisiert (Struktur im Kristall siehe rechts). Die Stabilität dieser Verbindung und geringfügige Abweichungen des  $\text{C}_4\text{B}_8$ -Gerüstes von der Kuboktaedergeometrie können zwangsläufig mit dem sterischen Anspruch der Silylsubstituenten erklärt werden.



N. S. Hosmane\*, H. Zhang, J. A. Maguire, Y. Wang, C. J. Thomas, T. G. Gray ..... 1093–1095

Das erste Carboran mit Kuboktaederstruktur

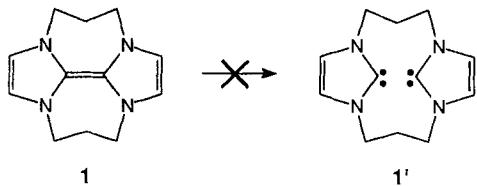
Nicht eine, sondern zwei Strukturen bildet  $\text{Li}_2([\text{PhC}]_4\text{Ge})$  beim Kristallisieren aus Dioxan. In der einen (im Bild links) sind beide Lithiumionen an alle Ringatome  $\eta^5$ -koordiniert und befinden sich auf gegenüberliegenden Seiten des Germolringes. Im zweiten Isomer (rechts) ist nur ein Lithiumatom an alle Ringatome  $\eta^5$ -gebunden, während das zweite an das Germaniumzentrum  $\eta^1$ -koordiniert ist.



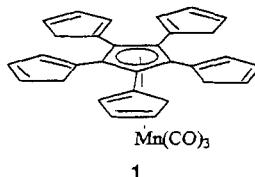
R. West\*, H. Sohn, D. R. Powell, T. Müller, Y. Apeloig ..... 1095–1097

Das Dianion von Tetraphenylgermol ist aromatisch

**Eine richtige Doppelbindung** zwischen den beiden Imidazol-2-yliden-Hälften kennzeichnet das bei Raumtemperatur stabile Tetraazafulvalen **1**, dessen Dissoziation zu **1'** nicht nachzuweisen ist, obwohl die Bindungsstärke auf nur wenige kcal mol<sup>-1</sup> geschätzt wird. Diese stimmt gut mit theoretischen Vorhersagen überein, die von einer sehr großen Singulett-Triplett-Energiedifferenz in Imidazol-2-ylidenen ausgehen. Die Dissoziation nicht- oder unterschiedlich überbrückter Tetraazafulvalene ist somit ein Entropie-getriebener Prozeß.



**In einem Schritt** gelingt die Synthese des Penta(cyclopentadienyl)cyclopentadienyl-Komplexes **1** aus  $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{I}_5)(\text{CO})_3]$  und  $\text{CpSnMe}_3$ . Mit BuLi konnte **1** glatt zum entsprechenden neuartigen Pentaaanion umgesetzt werden. Wegen ihrer Topographie sind diese Verbindungen im Hinblick auf Synthesen von metallierten Semibuckminsterfullerenen und Metallobuckminsterfullerenen interessant.



T. A. Taton, P. Chen\* ..... 1098–1100

Ein stabiles Tetraazafulvalen

R. Boese, G. Bräunlich, J.-P. Gotteland, J.-T. Hwang, C. Troll, K. P. C. Vollhardt\* ..... 1100–1102

Metallierte Tetra- und Penta(cyclopentadienyl)cyclopentadienyle: Synthese durch Pd-katalysierte Mehrfach-Cyclopentadienyllierung

\* Korrespondenzautor

## BÜCHER

Chemistry of Waste Minimization · J. H. Clark

J. Metzger ..... 1103

Neue Produkte 1007

Stellenanzeigen 1009

Stichwortregister 1104

Autorenregister und Konkordanz 1105

Vorschau 1106

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