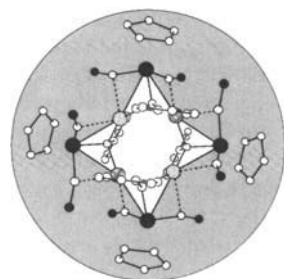


ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

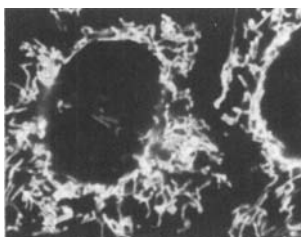
98 (1986) 2

Die Titelseite zeigt die Struktur des ersten hochsymmetrischen Sternclusters mit der Formel $[\text{Ni}_2\text{Pt}_2\text{W}_4(\mu_3\text{-CPh})_4(\text{CO})_8(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_4]$. Aus der Zeichnung geht deutlich das Ungewöhnliche und Neuartige der Struktur hervor: Wolfram (●), Nickel (⊗) und Platin (⊙) bilden einen achteckigen Ring, den die vier Phenylcarbinliganden in Sternform fixieren. Ni–Pt-Bindungen existieren nicht oder sind sehr schwach. Der große Hohlraum ist leer. Mehr über diesen Komplex und Isomere mit verwandter Struktur berichten F. G. A. Stone et al. auf Seite 183 ff.



Aufsätze

Die gezielte Anfärbung von Mitochondrien in lebenden Zellen gelingt mit 10-Alkylacridiniumorange-Farbstoffen; wie das Bild rechts zeigt, lassen sich weder Cytoplasma noch Zellkern auf diese Weise fluoreszenzmikroskopisch darstellen. Die spezifische Bindung von Substanzen an die Mitochondrienmembran, an der die oxidative Phosphorylierung stattfindet, ist vor allem von pharmakologischem Interesse.

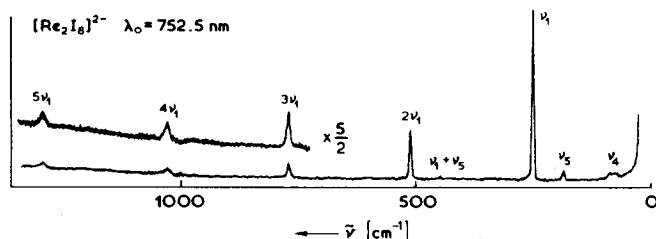


H. W. Zimmermann*

Angew. Chem. 98 (1986) **115**...131

Physikochemische und cytochemische Untersuchungen zur Bindung von Ethidium- und Acridinfarbstoffen an DNA und an Organellen in lebenden Zellen

Ein genaueres theoretisches Verständnis und Verbesserungen im Apparativen (Laser) haben der Resonanz-Raman-Spektroskopie in den letzten Jahren ein weites Anwendungsfeld erschlossen. Von einfachsten, zweiatomigen anorganischen Verbindungen bis zu biochemisch wichtigen Komplexen wie den Metallporphyrinen wurden viele Moleküle genau studiert.



R. J. H. Clark*, T. J. Dines

Angew. Chem. 98 (1986) **131**...160

Resonanz-Raman-Spektroskopie und ihre Anwendung in der Anorganischen Chemie [Neue analytische Methoden (27)]

Zuschriften

Erste Beispiele einer neuen Klasse anionischer Stapelverbindungen sind die überraschend stabilen Anionen 1 und 2. Bei 1 treten beträchtliche „through space“-Wechselwirkungen zwischen den beiden Stapelschichten auf, wie aus ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten abgeleitet wurde.

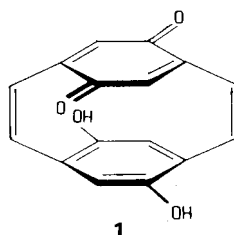


R. Frim, F.-W. Raulfs,
H. Hopf*, M. Rabinovitz*

Angew. Chem. 98 (1986) **160**...161

[2.2]Indenophan-Dianion, ein neues zweilagiges Dianion

Moleküle mit intramolekularem Charge-Transfer dienen unter anderem als starre Modelle, um die Abstandsfunktion dieser für die Photosynthese essentiellen Wechselwirkung experimentell zu testen. Hierfür eignet sich die Titelverbindung **1**, die durch zweifache Addition von Singulett-Sauerstoff an [2.2]Paracyclophandien auf sehr kurzem Weg erhalten worden ist.

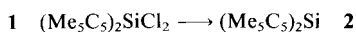


M. Stöbbe, S. Kirchmeyer,
G. Adiwidjaja, A. de Meijere*

Angew. Chem. 98 (1986) **162**... 163

Einfacher Zugang zum intramolekularen Chinhydron von [2.2]Paracyclophandien

Die erste unter Normalbedingungen beständige Molekülverbindung des zweiwertigen Siliciums und auch der erste π -Komplex mit Silicium als Zentralatom ist Decamethylsilicocen **2**. Es wurde durch Reduktion von **1** mit Naphthalinlithium, -natrium oder -kalium hergestellt. In der Elementarzelle kommen zwei Konformere im Verhältnis 1:2 vor.

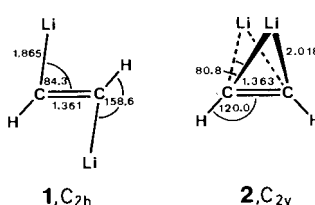


P. Jutzi*, D. Kanne, C. Krüger

Angew. Chem. 98 (1986) **163**... 164

Decamethylsilicocen – Synthese und Struktur

Polylithiumverbindungen mit ihren ungewöhnlichen Strukturen interessieren sowohl Experimentatoren als auch Theoretiker. ab-initio-MO-Berechnungen zeigten nun, daß bei 1,2-Dilithioethen das verzerrte *trans*-Isomer **1** am stabilsten ist. Das nichtplanare *cis*-Isomer **2** ist etwas weniger stabil. Für die *cis-trans*-Umwandlung erwies sich die Inversion einer CH-Gruppe als am günstigsten.

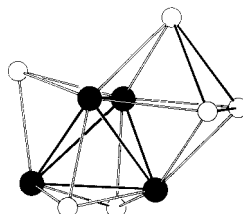


P. von R. Schleyer*, E. Kaufmann,
A. J. Kos, T. Clark, J. A. Pople

Angew. Chem. 98 (1986) **164**... 165

1,2-Dilithioethen-Isomere und die Mechanismen ihrer gegenseitigen Umwandlung, eine ab-initio-Untersuchung

Ein Ring aus drei As-Atomen (weiß) ist im Co_4As_6 -Cluster der Titelverbindung neuartig an das Tetraeder aus vier Co-Atomen (schwarz) gebunden. Die übrigen drei As-Atome überdachen die restlichen drei Tetraederflächen. (Die vier PPh_3 -Gruppen an den Co-Atomen sind weggelassen.)

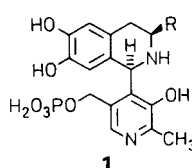


D. Fenske*, J. Hachgenei

Angew. Chem. 98 (1986) **165**... 166

$[\text{Co}_4(\mu_3\text{-As})_3(\mu_3\eta^3\text{-As}_3)(\text{PPh}_3)_4]$, ein Produkt der Reaktion von $[\text{CoCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ mit $\text{PhAs}(\text{SiMe}_3)_2$

Die „Tier-Alkaloide“ **1**, $\text{R} = \text{H}, \text{CO}_2\text{H}$, ließen sich im Rattenorganismus nach intravenöser Applikation therapeutisch üblicher Dosen an Vitamin B_6 (Pyridoxin) und L-Dopa nachweisen. Dazu war es notwendig, eine auf diese extrem polaren Substanzen zugeschnittene Analytik zu erarbeiten.

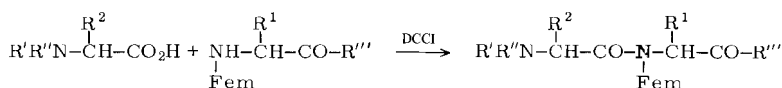


G. Bringmann*, S. Schneider

Angew. Chem. 98 (1986) **167**... 168

Erster Nachweis endogener Pyridoxylisochinolin-Alkaloide im Säugerorganismus

Möglichkeiten zur Beeinflussung der Sekundärstruktur von Peptid-Derivaten bietet der Ferrocenylmethyl(Fem)-Rest. Er kann gezielt und einfach bei der Synthese von Peptiden mit eingeführt werden. Mit dem Fem-Rest können auch die oft erheblichen Löslichkeitsprobleme in der Peptidchemie behoben werden. Seine starke gelbe Eigenfarbe erleichtert das präparative Arbeiten, besonders bei der Chromatographie.

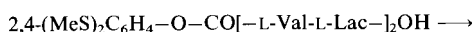


H. Eckert*, C. Seidel

Angew. Chem. 98 (1986) **168**... 170

Der Ferrocenylmethyl(Fem)-Rest als hochlipophile und chromophore Gruppe zur Maskierung von Peptidbindungen

Die erste chemische Cyclisierung von Tetradepsipeptiden wie **1**, die nur gleichkonfigurierte Bausteine und keine N-Methylgruppen enthalten, ist mit der neuen, aktivierbaren Schutzgruppe, 2,4-(MeS) $_2$ C $_6$ H $_4$ -O-CO (Bmpe) gelungen. Primär entsteht ein cyclisches gemischtes Anhydrid, das spontan CO_2 unter Bildung von **2** abspaltet.



1

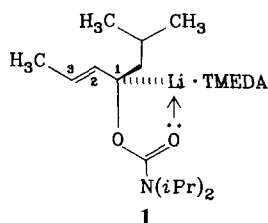
2

H. Kunz*, H.-J. Lasowski

Angew. Chem. 98 (1986) **170**... 171

Synthese des all-L-konfigurierten Cyclo-tetradepsipeptids $\text{cyclo}[-\text{L-Val-L-Lac-}]_2$ nach dem kombinierten Schutz-/Aktivierungsverfahren mit der 2,4-Bis(methylthio)phenoxy-carbonyl-Gruppe

Einen Ausgangspunkt auf dem Weg zu asymmetrischen Homoaldol-Reaktionen könnte der überraschende Befund bieten, daß die Lithiumverbindung **1** bei -78°C nur langsam racemisiert. Mit $\text{ClTi}(\text{NEt}_2)_3$ ergibt **1** unter Inversion eine Spezies, die Carbonylverbindungen addiert. Dabei findet 1,3-Chiralitätsübertragung statt.

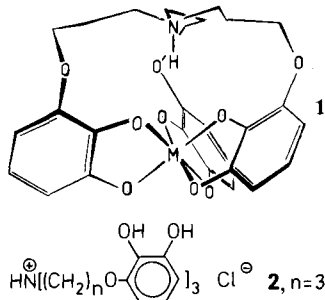


D. Hoppe*, T. Krämer

Angew. Chem. 98 (1986) **171**...173

α -Deprotonierung eines α -chiralen 2-Alkenylcarbamats unter Retention und Lithium-Titan-Austausch unter Inversion – zur Homoaldol-Reaktion unter 1,3-Chiralitätsübertragung

Feinteiliges SiO_2 löst sich in siedendem Methanol, wenn der Diphenolligand **2**, Natriumacetat im Überschuß sowie Natriumfluorid als Katalysator zugesetzt werden. Dabei entsteht das Natriumsalz von **1**, $\text{M} = \text{Si}$, mit hexakoordiniertem Si. Das Anion **1**, $\text{M} = \text{Si}$, zeichnet sich durch besondere Stabilität aus. So ist sein HNEt_3 -Salz nach 24 h in Essigsäure bei Raumtemperatur noch fast unverändert. Der einfache Brenzkatechin-komplex zerfällt dabei sofort.

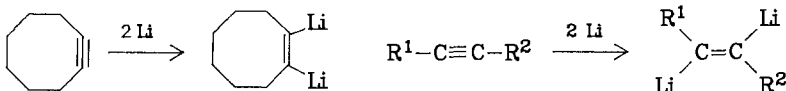


B. Wolff, A. Weiss*

Angew. Chem. 98 (1986) **173**...174

Neuartige oktaedrische Si- und Ge-Komplexe mit einem sechszähligen Diphenolliganden

Synthesen mit 1,2-Dilithio(cyclo)alkenen im präparativen Maßstab werden durch die Titelreaktion ermöglicht. Bei der Addition von Lithium an Cyclooctin in Ether (-35°C , 2 h) entsteht eine gelbe Lösung von *cis*-1,2-Dilithiocycloocten. Offenkettige Alkine reagieren sehr viel langsamer mit Lithium (20°C , 48 h) zu Ether-unlöslichen *trans*-Dilithioalkenen.

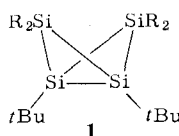


A. Maercker*, T. Graule, U. Girreser

Angew. Chem. 98 (1986) **174**...176

Vicinale Dilithioalkene durch Addition von Lithium an einfache cyclische und acyclische Alkine

Die schwache zentrale Si–Si-Bindung in **1** ist überraschend kurz (2.373 Å) – ihre Länge stimmt fast mit der der Si–Si-Bindungen in *trans,trans,trans*-(*t*BuMeSi)₄ überein (2.377 Å). Es war erwartet worden, daß die Si1–Si3-Bindung aufgrund des hohen p-Charakters und in Analogie zu den Verhältnissen bei Bicyclobutanen besonders lang ist.

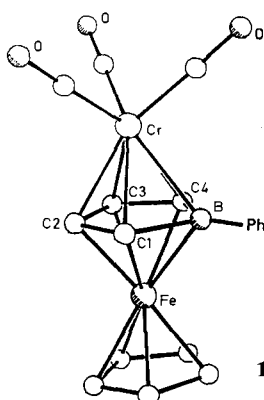


R. Jones, D. J. Williams,
Y. Kabe, S. Masamune*

Angew. Chem. 98 (1986) **176**...177

Das Tetrasilabicyclo[1.1.0]butan-System: Struktur von 1,3-Di-*tert*-butyl-2,2,4,4-tetrakis(2,6-diethylphenyl)tetrasilabicyclo[1.1.0]butan

Die vermeintlich simple Addition eines 12e-Carbonylmetallfragments an ein 18e-Sandwich-Anion ergab das erste 30e-Tripeldecker-Anion. So reagierte $[\text{CpFe}(\text{C}_4\text{H}_4\text{BPh})]^\ominus$ regiospezifisch mit dem Fragment $\text{Cr}(\text{CO})_3$, aus $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3]$, zum 30e-Anion **1**, das als $[\text{NMe}_3\text{Ph}]^\ominus$ -Salz isoliert werden konnte. Die 30-Valenzelektronen-Regel spielt für Tripeldecker-Komplexe die gleiche Rolle wie die 18e-Regel für einkernige Organometall-Komplexe. Beispiele *neutraler*, stabiler 30e-Komplexe sind bekannt.



G. E. Herberich*, B. Heßner,
J. A. K. Howard, D. P. J. Köffer,
R. Saive

Angew. Chem. 98 (1986) **177**...178

Synthese anionischer Tripeldecker-Komplexe mit abgeschlossener 30e-Valenzschale durch Aufstockung von Sandwich-Anionen mit dem $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Fragment

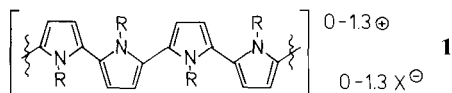
Kristallines $\text{Cd}(\text{SPh})_2$ ist $[\mu(\text{SPh})_6\text{Cd}_4(\mu\text{SPh})_{4/2}]$, ein anorganisches Polymer. Es besteht aus $\text{Cd}_4(\text{SPh})_6$ -Käfigen mit Adamantanstruktur, die jeweils durch vier SPh-Brücken mit vier umgebenden Käfigen verbunden sind. Die dreidimensional-unendliche Anordnung erinnert an die Struktur von Cristobalit. Wie das ^{113}Cd -NMR-Spektrum nahelegt, bildet das Polymer beim Auflösen in Dimethylformamid $\text{Cd}_{10}(\text{SPh})_{20}$ -Moleküle mit Tetraadamantanoidstruktur.

D. Craig, I. G. Dance*, R. Garbutt

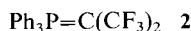
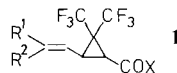
Angew. Chem. 98 (1986) **178**...179

Die dreidimensionale, nichtmolekulare, polyadamantanartige Struktur von $\text{Cd}(\text{SPh})_2$

Das Aufbringen von Ferrocen-haltigen Polypyrrolschichten auf Platinelektroden gelingt durch anodische Copolymerisation von Pyrrol mit *N*-(2-Ferrocenylethyl)pyrrol. Das neuartige, aufladbare Redoxpolymer **1**, R=H und (CH₂)₂Fc, könnte z. B. für Mikroreferenzelektroden verwendet werden.



Strukturvariationen der natürlichen, insektizid wirksamen Pyrethroide betrafen bisher vor allem die Esterkomponente und die Seitenkette. Nun wurden Verbindungen vom Typ **1** hergestellt, in denen die geminalen CH₃- durch CF₃-Gruppen ersetzt sind, wobei eine Wittig-Reaktion mit **2** die zentrale Rolle spielt.



A. Haimerl, A. Merz*

Angew. Chem. 98 (1986) **179**...181

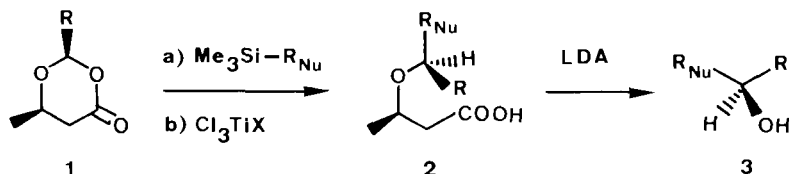
Ferrocen-modifizierte Polypyrrolfilme durch elektrochemische Copolymerisation

H. Mack, M. Hanack*

Angew. Chem. 98 (1986) **181**...182

Synthese von Bis(trifluormethyl)-Analoge der Pyrethroide

Aliphatische Alkohole 3 in $\geq 90\%$ ee sind über die Dioxanone **1** erhältlich, die aus Aldehyden und wohlfeiler (*R*)-3-Hydroxybuttersäure leicht zugänglich sind. Die cyclischen Acetale **1** setzen sich mit Silylnucleophilen Me₃SiR_{Nu} Cl₃TiX-induziert in $\geq 95\%$ ds zu den 3-Alkoxyssäuren **2** um, aus denen die Alkohole **3** durch basische Eliminierung freigesetzt werden.

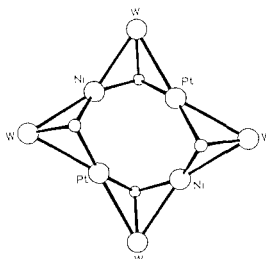


D. Seebach*, R. Imwinkelried, G. Stucky

Angew. Chem. 98 (1986) **182**...183

Optisch aktive Alkohole aus 1,3-Dioxan-4-onen; eine praktikable Variante der asymmetrischen Synthese unter nucleophiler Substitution an Acetalzentren

Ein achthgliedriger Ring aus Metallatomen bildet das Gerüst der neuartigen Titelverbindungen, unter denen sich die erstgenannte durch besondere Symmetrie auszeichnet. Der Ring wird durch vier PhC-Liganden (von denen nur das Carbin-C-Atom gezeichnet ist) in Sternform zusammengehalten.

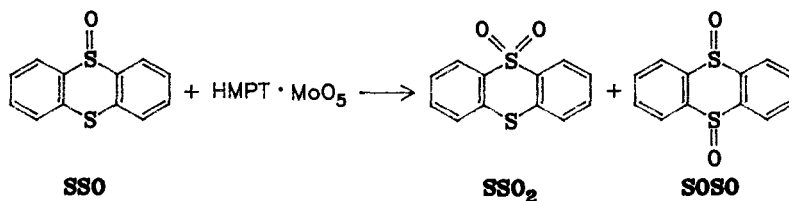


G. P. Elliott, J. A. K. Howard, T. Mise, C. M. Nunn, F. G. A. Stone*

Angew. Chem. 98 (1986) **183**...185

Heteronucleare Sterncluster:
[Ni₂Pt₂W₄(μ₃-CPh)₄(CO)₈(η-C₅H₅)₄] und
[Ni₂Pt₂W₄(μ₂-CR)(μ₃-CR)₃(CO)₈(η-C₅H₅)₄] (R=Ph oder *p*-C₆H₄CH₃)

Ob bei Oxidationen mit Übergangsmetallperoxiden eine Substratkomplexierung beteiligt ist, ist noch nicht geklärt. Die unten skizzierten Befunde – SSO₂:SSO ≈ 1:1, nur *cis*-SSO – lassen sich jedenfalls durch Komplexierung des Sulfidschwefels von SSO und anschließende transanuläre Sauerstoffübertragung deuten.

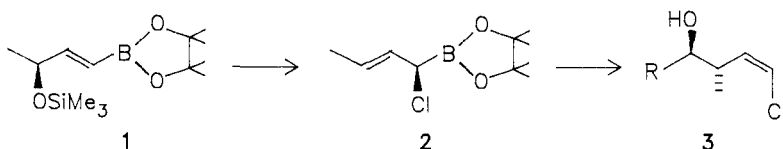


W. Adam*, B. B. Lohray

Angew. Chem. 98 (1986) **185**...186

Thianthren-5-oxid als mechanistische Sonde bei Sauerstofftransferreaktionen: Komplexierung des Substrats bei Oxidationen mit Übergangsmetallperoxiden

Weitgehende Chiralitätsübertragung auf anti-Homoallylalkohole 3 findet bei der Addition des chiralen α-Chlorcrotylboronsäureesters **2** an Aldehyde statt. Die Titelreaktion **1** → **2** wird durch SOCl₂ bewirkt.

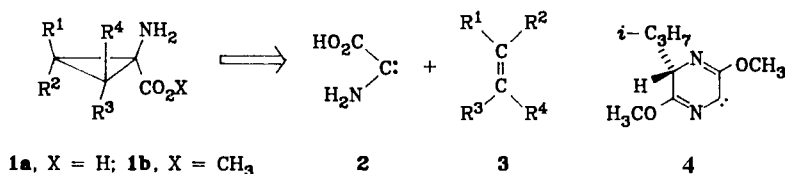


R. W. Hoffmann*, S. Dresely

Angew. Chem. 98 (1986) **186**...187

Optisch aktive α-Chlor-(*E*)-crotylboronsäureester durch Allylumlagerung

Der Carben-Weg zu Cyclopropan-Aminosäuren wie 1a – die Stammverbindung ist bei der Biosynthese von Ethylen wichtig – konnte erstmals beschrieben werden. Als Synthese-Äquivalent für **2** wurde das Carben **4** verwendet. **4** leitet sich vom Bislactimether eines Diketopiperazins ab.

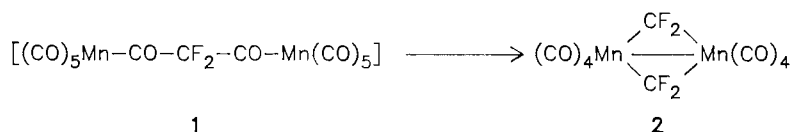


U. Schöllkopf*, M. Hauptreiß,
J. Dippel, M. Nieger, E. Egerth*

Angew. Chem. 98 (1986) **187**...189

Synthese-Äquivalent für Amino-carboxy-carben; Synthese von 1-Amino-1-cyclopropan-carbonsäure-methylestern

Die stufenweise Decarbonylierung von Difluormalonyl-metallkomplexen wie 1 erwies sich als gangbarer Weg zur Herstellung von Komplexen mit CF₂-Brücken. Ein Beispiel ist **2**. Das Edukt **1** wurde aus Na[Mn(CO)₅] und CF₂(COCl)₂ erzeugt.

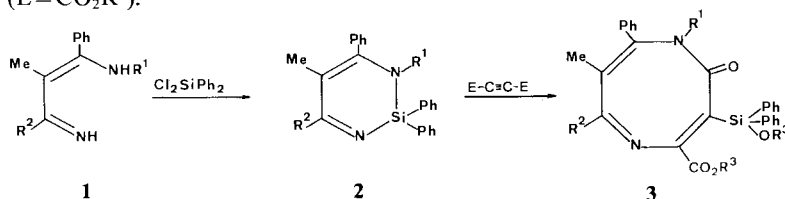


W. Schulze, H. Hartl, K. Seppelt*

Angew. Chem. 98 (1986) **189**...190

CF₂-verbrückte Metallkomplexe

Die regioselektive Synthese von substituierten 1,5-Diazocin-2(1H)-onen 3 ist erstmals durch Umsetzung von Azabutadienen **1** mit Dichlorsilanen zu **2** und dessen Reaktion mit Acetylendicarbonsäureestern gelungen (E = CO₂R³).

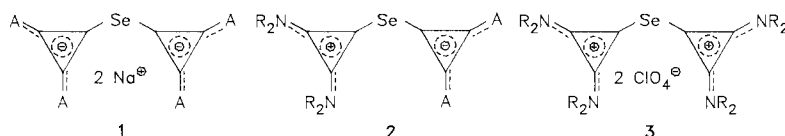


J. Barluenga*, M. Tomás,
A. Ballesteros, V. Gotor, C. Krüger*,
Y.-H. Tsay

Angew. Chem. 98 (1986) **190**...191

Einfache Synthese einer neuen Klasse achtgliedriger Heterocyclen aus 1-Azabutadienen

Die ersten selenverbrückten Dreiringverbindungen vom Typ 1, 2 und 3 sind synthetisiert und isoliert worden. Interessant, besonders im Hinblick auf die Synthese neuer organischer Leiter, dürften die „push-pull“-substituierten zwitterionischen Titelverbindungen **2** sein (R = z. B. *i*Pr, A = C(CN)₂, N–CN).

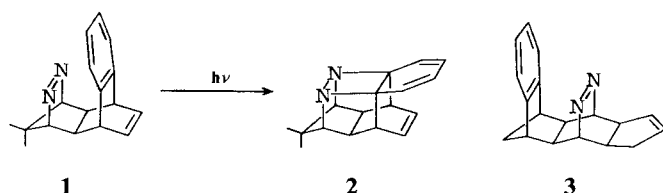


R. Allmann, F.-J. Kaiser,
M. Krestel, G. Seitz*

Angew. Chem. 98 (1986) **191**...193

Stabile Selenocarbonyl-ylide

Die erste [2+6]-Photocycloaddition zwischen einer Azogruppe und einem Benzolring wurde durch die Reaktion **1** → **2** verwirklicht. Die Bedeutung des Basisgerüsts geht aus **3** hervor, das unter den gleichen Bedingungen nicht photocyclisiert.



K. Beck, S. Hünig*

Angew. Chem. 98 (1986) **193**...194

Laticyclische 1,5-Konjugation zwischen parallel angeordneten, benachbarten Azo- und Phenylengruppen

Neue Bücher

Verzeichnis der Hochschullehrer und Forschungsinstitute für Chemie in der Bundesrepublik Deutschland

Herausgegeben von der Arbeitsgemeinschaft der Lehrstuhlinhaber von Unterrichtsinstituten für Chemie an Hochschulen der Bundesrepublik Deutschland (ADUC) in Gemeinschaft mit der Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh)

Cytochrome P-450

K. Ruckpaul, H. Rein

Biogene Arzneistoffe

Herausgegeben von F. C. Czygan

P. Gölitz

Angew. Chem. 98 (1986) **195**

V. Ullrich

Angew. Chem. 98 (1986) **195**

H. Machleidt

Angew. Chem. 98 (1986) **196**

Neue Geräte und Chemikalien A-44

Bezugsquellen A-51

Englische Fassungen aller Beiträge dieses Heftes erscheinen in der Februar-Ausgabe der Zeitschrift "ANGEWANDTE CHEMIE *International Edition in English*". Entsprechende Seitenzahlen können einer Konkordanz entnommen werden, die im März-Heft der deutschen Ausgabe abgedruckt ist.

ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

Kuratorium:

J. Thesing, K. Decker, H. Dörfel, H. Harnisch,
H. Paulsen, C. Rüchardt, H. Rudolph, H. Schmidbaur,
H. G. von Schnering, D. Seebach, G. Tölg, G. Wegner,
A. Weiss, E.-L. Winnacker

Redaktion:

P. Gölitz, G. Kruse mit E. Scheuermann
Pappelallee 3, D-6940 Weinheim
Tel. (06201) 602315
Telex 465516 vchwh d, Telefax (06201) 602328

Verlag und Anzeigenabteilung:

VCH Verlagsgesellschaft mbH
Postfach 1260/1280, D-6940 Weinheim
Tel. (06201) 602-0
Telex 465516 vchwh d, Telefax (06201) 602328

Erscheinungsweise: Monatlich.

Bestellungen richten Sie bitte an Ihre Buchhandlung oder unmittelbar an den Verlag.

Adressenänderungen und Reklamationen teilen Sie bitte, je nach Weg, auf dem Sie die Zeitschrift beziehen, Ihrer Buchhandlung oder dem Verlag umgehend mit.

Buchbesprechungen: Die Redaktion behält sich bei der Besprechung von Büchern, die unverlangt zur Rezension eingehen, eine Auswahl vor. Nicht rezensierte Bücher werden nicht zurückgesandt.

Bezugspreise:

Jahresbezugspreis DM 520.00
Einzelheft DM 48.00

Für Mitglieder der Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh):

Institutionelle Mitglieder DM 365.00
Ordentliche persönliche Mitglieder DM 232.00
Studentische Mitglieder DM 94.00

In allen Preisen ist die gesetzliche Mehrwertsteuer enthalten. Versandkosten werden zuzüglich berechnet.

GDCh-Mitglieder können die Zeitschrift nur direkt vom Verlag beziehen.

Lieferung: Im Gebiet der Bundesrepublik Deutschland durch Postzeitungsvertrieb oder durch den Sortimentsbuchhandel, nach dem Ausland direkt unter Kreuzband oder ebenfalls durch den Sortimentsbuchhandel. Lieferung erfolgt auf Rechnung und Gefahr des Empfängers. Gerichtsstand und Erfüllungsort: Weinheim.

Abbestellungen sind nur zum Ende eines Kalenderjahres möglich und müssen spätestens 3 Monate vor diesem Termin beim Verlag eingegangen sein.

For the USA and Canada: Published monthly by VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, Federal Republic of Germany. Airfreighted and mailed by Publications Expediting Inc., 200 Meacham Avenue, Elmont NY 11003. Second-class postage paid at Jamaica NY 11431. Annual subscription price: US \$ 299.00 including postage and handling charges; reduced rate for individual members of the American Chemical Society on request. Subscribers should place their orders through VCH Publishers, Inc., 303 N.W. 12th Avenue, Deerfield Beach FL 33442-1705; Telex 5101011104 VCHPUB; Phone (305) 428-5566. - Printed in the Federal Republic of Germany.

U.S. Postmaster: Send address changes to VCH Publishers, Inc., 303 N.W. 12th Avenue, Deerfield Beach FL 33442-1705.