

ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

1994/106/1

Seite 1–138

TITELBILD

Das **Titelbild** zeigt die Strukturformel von Taxol, $R^1 = \text{Ph}$, $R^2 = \text{OAc}$, vor Nadeln der Europäischen Eibe (photographiert von S. C. Wilson, TIME-LIFE Magazine, USA). Quelle für diese als Cytostaticum sehr vielversprechende Substanz ist bisher die Rinde Pazifischer Eiben, von denen jedoch ca. 3000 gefällt werden müßten, um genug Taxol für 500 Patienten zu erhalten. Die Eibennadeln als schnell erneuerbare Quelle eines Taxolvorläufers könnten hier für Abhilfe sorgen. Aus ihnen ist 10-Desacetylbaccatin III erhältlich, das beispielsweise zu Taxotere, $R^1 = t\text{BuO}$, $R^2 = \text{OH}$, oder Taxol umgesetzt werden kann. Daneben wird versucht, ergiebigere Taxolquellen zu finden und Taxol durch Semi- oder Totalsynthesen zugänglich zu machen. Mehr über die medizinische Bedeutung von Taxol und die vielfältigen Anstrengungen zu seiner Synthese finden Sie in dem Beitrag von Nicolaou et al. auf den Seiten 38 ff.



AUFSÄTZE

Inhalt

Ist die EXAFS-Spektroskopie eine vielversprechende Methode? Ja, denn lokale Strukturen können *in situ*, elementspezifisch, unabhängig vom Aggregatzustand und selbst bei hoher Verdünnung bestimmt werden. Neben den prinzipiellen Grenzen der Methode (benachbarte Elemente im Periodensystem sind nicht zu unterscheiden, unterschiedliche Rückstreuer im gleichen Abstandsbereich liefern keine eindeutigen Ergebnisse) hemmen technische Probleme (wenige Synchrotronstrahlungsquellen, aufwendige Auswertung mit Simulationsprogrammen) die Entwicklung. Obwohl diese Methode noch jung ist, konnte sie interessante Ergebnisse z.B. in der Katalyse und bei der Strukturaufklärung an biologischen Systemen liefern.

H. Bertagnolli*,
T. S. Ertel* 15–37

Röntgenabsorptionsspektroskopie an
amorphen Festkörpern, Flüssigkeiten, ka-
talytischen und biochemischen Systemen –
Möglichkeiten und Grenzen

ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

Kuratorium: H. Brunner (Vorsitzender), K. Cammann, G. Ertl, H. Offermanns, H. Paulsen, H.-J. Quadbeck-Seeger (stellvertretender Vorsitzender), C. Rüchardt, H. Rudolph, W. Saenger, K. Sandhoff, D. Seebach, A. Simon, G. Wegner, E.-L. Winnacker

Redaktion

Tel.: Int. +6201/606-315 • Telefax: Int. +6201/606-331 oder -328
Telex: 465516 vchwh d • E-Mail: Z16@DHDURZ2 in Earn Bitnet

Postanschrift: Postfach 101161, D-69451 Weinheim

Lieferanschrift (gilt auch für Kurierdienste): Pappelallee 3, D-69469 Weinheim

Chefredaktion: Peter Gölitz

Redaktion: Gerhard Karger, Gudrun Walter, Elisabeth Weber (Chefin vom Dienst)

Redaktionsassistenz: Jutta Göhrig, Eva Schweikart

Sekretariat: Claudia Heilmann • **Herstellung:** Margitta Schmitt

Abonnenten-Service: Beate Geiß (Tel. -199) • **Vertrieb:** Ingrid Smieja (Tel. -146)

Anzeigen: Norbert Schippel (Tel. -312, Fax -328)

Autoren, die einen Beitrag in der *Angewandten Chemie* veröffentlichen wollen, sollten vor der Abfassung ihres Manuskripts die „Hinweise für Autoren“ lesen, die jeweils im ersten Heft eines Jahrgangs nach dem Inhaltsverzeichnis gedruckt sind.

Verlag: VCH Verlagsgesellschaft/Verlag I
Postfach 101161, D-69451 Weinheim

Geschäftsführung: Hans Dirk Köhler, Dr. Karlheinz Köpfer

Verlagsleitung: Dr. Eva-Elisabeth Wille

Anzeigen- und Vertriebsleitung: Rainer J. Roth • **Anzeigenverwaltung:** Maria Merkl

Bankverbindungen (Bank, Kto.-Nr., Bankleitzahl): Volksbank Weinheim, 11024807, 67092300; Dresdner Bank AG, 75111880, 67080050; Deutsche Bank, 5813209, 67070010; Bezirkssparkasse Weinheim, 00003662, 67052385; BW-Bank, 5113840200, 67020020; Postgiro-Frankfurt, 145314-600, 50010060; Postgiro-Karlsruhe, 21755-754, 66010075.

Erscheinungsweise: 22mal im Jahr

Anzeigenpreise: Zur Zeit gilt die Anzeigenpreisliste Nr. 35 vom 1. Oktober 1993.

Bezugspreise (incl. Versandkosten und Mehrwertsteuer): Jahresbezugspreis DM 1190,00, Einzelheft DM 90,00; für Mitglieder der Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh): Ordentliche Mitglieder DM 288,00, Studentische Mitglieder DM 128,00.

Bestellungen richten Sie bitte an Ihre Buchhandlung oder unmittelbar an den Verlag (Vertrieb). GDCh-Mitglieder können die Zeitschrift nur direkt vom Verlag beziehen. **Abbestellungen** sind nur zum Ende eines Kalenderjahres möglich und müssen spätestens drei Monate vor diesem Termin beim Verlag (Vertrieb) eingehen. **Adressenänderungen und Reklamationen** teilen Sie bitte Ihrer Buchhandlung oder dem Verlag (Vertrieb) umgehend mit.

Lieferung erfolgt auf Rechnung des Empfängers. Gerichtsstand und Erfüllungsort: Weinheim.

Die *Angewandte Chemie* ist die Fortsetzung der Zeitschrift „*Die Chemie*“.

Die Wiedergabe von **Gebrauchsnamen**, **Handelsnamen**, **Warenbezeichnungen** und dgl. in dieser Zeitschrift berechtigt nicht zu der Annahme, daß solche Namen ohne weiteres von jedermann benutzt werden dürfen. Vielmehr handelt es sich häufig um gesetzlich geschützte eingetragene Warenzeichen, auch wenn sie nicht eigens als solche gekennzeichnet sind.

Alle Rechte, insbesondere die der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten. Kein Teil dieser Zeitschrift darf ohne schriftliche Genehmigung des Verlages in irgendeiner Form – durch Photokopie, Mikrofilm oder irgendein anderes Verfahren – reproduziert oder in eine von Maschinen, insbesondere von Datenverarbeitungsmaschinen verwendbare Sprache übertragen oder übersetzt werden. Von einzelnen Beiträgen oder Teilen von ihnen dürfen nur einzelne Vervielfältigungsstücke für den persönlichen und sonstigen eigenen Gebrauch hergestellt werden. Die Weitergabe von Vervielfältigungen, gleichgültig zu welchem Zweck sie hergestellt werden, ist eine Urheberrechtsverletzung. – Der Inhalt dieses Heftes wurde sorgfältig erarbeitet. Dennoch übernehmen Autoren, Herausgeber und Verlag für die Richtigkeit von Angaben, Hinweisen und Ratschlägen sowie für eventuelle Druckfehler keine Haftung.

All rights reserved (including those of translation into foreign languages). No part of this issue may be reproduced in any form – by photoprint, microfilm, or any other means – nor transmitted or translated into a machine language without the permission in writing of the publishers. – This journal was carefully produced in all its parts. Nevertheless, authors, editor and publisher do not warrant the information contained therein to be free of errors. Readers are advised to keep in mind that statements, data, illustrations, procedural details or other items may inadvertently be inaccurate.

Valid for users in the USA: The appearance of the code at the bottom of the first page of an article in this journal (serial) indicates the copyright owner's consent that copies of the article may be made for personal or internal use, or for the personal or internal use of specific clients. This consent is given on the condition, however, that the copier pay the stated percopy fee through the Copyright Clearance Center, Inc., for copying beyond that permitted by Sections 107 or 108 of the U.S. Copyright Law. This consent does not extend to other kinds of copying, such as a copying for general distribution, for advertising or promotional purposes, for creating new collective works, or for resale. For copying from back volumes of this journal see 'Permissions to Photo-Copy: Publisher's Fee List' of the CCC.

Printed in the Federal Republic of Germany

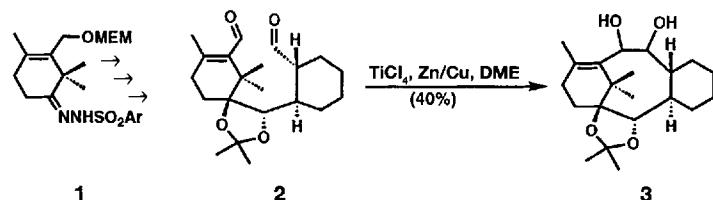
Satz, Druck, Bindung
Konrad Triltsch Druck- und Verlagsanstalt Würzburg
GmbH

Gedruckt auf säurefrei und chlorfrei gebleichtem Papier.

Die Auflage und die Verbreitung wird von der IVW kontrolliert.

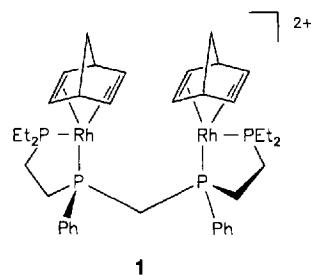
© VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-69451 Weinheim,
1994.

Vielversprechend als Cytostaticum, aber bisher sehr schwierig zugänglich ist Taxol, über dessen Wirkungsweise und die Versuche, seine Verfügbarkeit durch chemische Synthese zu steigern, hier berichtet wird. Die Hauptherausforderungen für den Synthesechemiker sind der achtgliedrige Ring, die dichte Packung der Atome im Molekül und die vielen Sauerstoff-Funktionen. Ein willkürlich herausgegriffener Zugang zum ABC-Ringsystem von Taxol ist die von **1** über mehrere Stufen zu **2** und dann zu **3** führende Reaktionssequenz.



HIGHLIGHTS

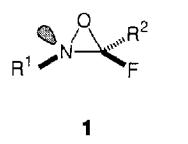
Ein Durchbruch bei maßgeschneiderten Heterogenkatalysatoren gelang Stanley et al., die mit einem neuen Tetraphospholanliganden den *rac*-Rh₂-Komplex **1** synthetisierten, der hochaktiv und äußerst selektiv die Hydroformylierung von Olefinen katalysiert. Die Kombination dieser wichtigen Katalysatoreigenschaften ist auf das intramolekulare Zusammenspiel der zwei durch die Ligandenmatrix fixierten Rh-Zentren zurückzuführen.



G. Süss-Fink* 71–73

Kooperative Effekte in Rh₂-Komplexen: hohe katalytische Aktivität und hohe Regioselektivität bei der Hydroformylierung von Olefinen

Die Veredelung von Kohlenwasserstoffen, z.B. ihre selektive Oxidation, ist von großer technischer Bedeutung. Zwei neue effektive Reagenzien, die C-H-Bindungen an tertiären C-Atomen hochselektiv und in guten Ausbeuten hydroxylieren, sind die (Perfluoralkyloxaziridine **1a, b**. Ob sie preiswerter und leistungsfähiger als die bewährten Dioxirane oder RuCl₃/NaIO₄ sind, muß sich erst zeigen.

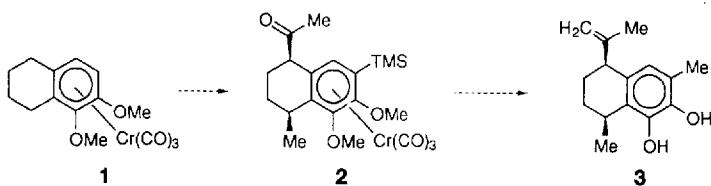


O. Reiser* 73–76

Oxidationen von schwach aktivierten C-H-Bindungen

ZUSCHRIFTEN

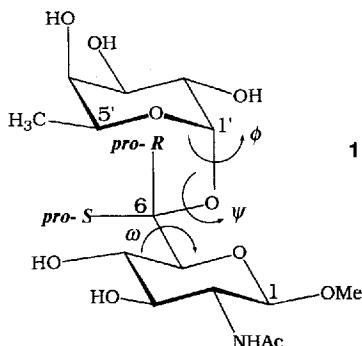
Vollkommen diastereoselektiv und ohne Verlust an absoluter stereochemischer Information läßt sich der chirale, enantioselektiv verfügbare Synthesebaustein **1** in den Komplex **2** überführen, der als Zwischenprodukt für die Totalsynthese des antiinfektiv wirksamen Sesquiterpens **3** benötigt wird. Die Reaktivität Cr(CO)₃-komplexierter Arene ist für die Synthesestrategie von zentraler Bedeutung. TMS = SiMe₃.



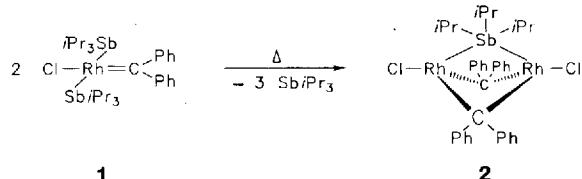
H.-G. Schmalz*, M. Arnold, J. Hollander, J. W. Bats 77–79

Zur Totalsynthese von *cis*-7,8-Dihydroxy-11,12-dehydrocalamenen durch regio- und diastereoselektive Alkylierung chiraler η^6 -Arentricarbonylchrom-Komplexe: ein unerwarteter Fall nucleophiler aromatischer *tele*-Substitution mit Methoxid als Fluchtgruppe

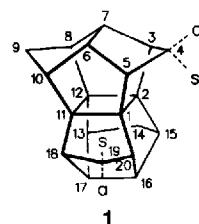
Selektiv für die (1 → 6)-Verknüpfung, nicht aber für eine bestimmte Konformation bezüglich dieser Bindung ist das Agglutinin aus *Aleuria aurantia* bei der Bindung an Kohlenhydrate mit dem Fucoserest. Dies belegen NMR-spektroskopische Studien an dem sehr flexiblen Disaccharid **1**, die ergaben, daß sowohl Konformere der gg- als auch solche der gt-Familie gebunden werden.



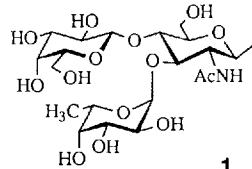
Daß neben CO, NO und verwandten Molekülen auch Stibane als Brückenliganden in Zweikernkomplexen fungieren können, zeigte erstmals die durch Thermolyse von **1** zugängliche, strukturell charakterisierte und thermisch erstaunlich stabile Verbindung **2**. Der Sb*i*Pr₃-Ligand läßt sich auf einfache Weise unter Erhaltung der Carbenbrücken durch Stibane mit kleineren Resten R (R = Me, Et) sowie durch CN*t*Bu substituieren.



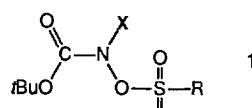
Isopagodane wie das „quadratische“, D_{2d} -symmetrische $C_{20}H_{20}$ -[1.1.1.1]-Gerüst **1**, sind als Vorläufer ungewöhnlicher Käfig-Ionen spezieller Geometrie gefragt. Die Synthese-Strategie für Pagodane war nicht einfach auf Isopagodane übertragbar. Letztendlich erfolgreich war ein Umweg, der die [6+6]-durch eine [2+2]-Photocycloaddition ersetzt.



Die als tumorassoziierte Zelloberflächen-Antigenstruktur fungierende Lewis^x-Trisaccharid-Determinante **1** wurde mit der Azidfunktion als anomerer Schutzgruppe im Glucosaminbaustein und mit Hilfe eines 4-Methoxyphenylmethyl(Mpm)-geschützten Fucosyldonors aufgebaut. Austausch der OMpm-gegen OAc-Gruppen ergab ein Lewis^x-Trisaccharid, das für Glycopeptidsynthesen genügend säurestabil ist. Ein Glycopeptid mit zwei Lewis^x-Antigen-Seitenketten wurde deblockiert und an Rinderserumalbumin sowie an KLH (keyhole limpet haemocyanin) gekuppelt. Die Glycopeptid-Determinante dieser synthetischen Glycoproteine simuliert eine biantennäre Lewis^x-Antigen-Struktur.



Um ca. 6 pm wird die N-O-Bindung in **1 länger, wenn man von der Neutral- ($X = H$) zur N-lithierten Verbindung geht ($X = Li$).** Dieses wesentlichste Ergebnis der ersten Kristallstrukturanalyse eines Nitrenoids erklärt die leichte Substituierbarkeit der OR²-Gruppe in Nitrenoiden R¹N(Li)OR² durch Nucleophile R'Li und ist in Einklang mit theoretischen Vorhersagen. Im Kristall liegt **1**, X = Li, als Li-verknüpftes Dimer mit drei Li-koordinierenden THF-Molekülen vor, wobei eines die beiden Li-Zentren verbrückt. R = 2,4,6-Trimethylphenyl.



T. Weimar, T. Peters* 79–82

Aleuria aurantia-Agglutinin erkennt unterschiedliche Konformationen des Disaccharids α -L-Fuc-(1 → 6)- β -D-GlcNAc-OMe

P. Schwab, N. Mahr, J. Wolf,
H. Werner* 82–84

Trialkylstibane als Brückenliganden: Synthese und Struktur der Zweikernkomplexe [Rh₂Cl₂(μ-Sb*i*Pr₃)(μ-CR₂)₂]

M. Wollenweber, R. Pinkos,
J. Leonhardt, H. Prinzbach* 84–87

Isopagodane – Vorläufer ungewöhnlicher Käfig-Ionen

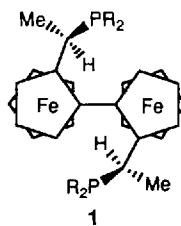
K. von dem Bruch,
H. Kunz* 87–89

Synthese von N-Glycopeptid-Clustern mit Lewis^x-Antigen-Seitenketten und deren Bindung an Trägerproteine

G. Boche*, C. Boie, F. Bosold,
K. Harms, M. Marsch 90–91

[(*N*-Lithio-*N*-mesitylsulfonyloxy-*tert*-butylcarbamat)₂·(thf)₃]: Struktur eines Nitrenoids im Kristall

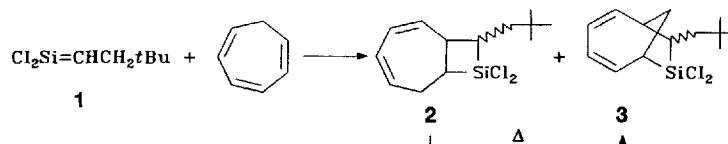
Nicht sperrige Substituenten, sondern flexible Alkylgruppen führten zu den bisher höchsten Enantioselektivitäten bei der asymmetrischen Hydrosilylierung einfacher Ketone mit Diphosphan-Rhodium-Komplexen als Katalysatoren. Während bei der Reduktion von Acetophenon in Gegenwart von **1**, R = nPr, nBu, als Diphosphanligand 92 % ee erreicht wurden, lieferte **1**, R = Ph, nur 15 % ee und **1**, R = iPr, sogar nur 1 % ee.



M. Sawamura, R. Kuwano,
Y. Ito* 92–93

trans-chelatisierende chirale Diphosphanylagenten mit flexiblen P-Alkylsubstituenten (Alky!TRAPs) und ihre Anwendung bei der Rhodium-katalysierten asymmetrischen Hydrosilylierung einfacher Ketone

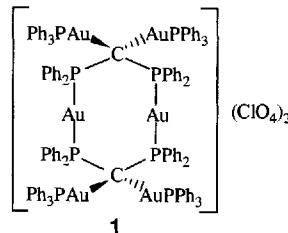
Die Silabicyclo[4.2.1]nonadiene **3** sind zwei der Produkte aus der Reaktion des Silaethens **1** mit Cycloheptatrien. Neben diesen ungewöhnlichen [6+2]-Cycloaddukten entstehen noch die [2+2]-Cycloaddukte **2**, die durch Thermolyse ebenfalls in **3** überführt werden können. 1,3-Cycloheptadien und **1** bilden konkurrend [4+2]- und [2+2]-Addukte; letztere lagern sich thermisch in die Diels-Alder-Produkte um.



W. Ziche, C. Seidenschwarz,
N. Auner*, E. Herdtweck,
N. Sewald 93–96

Konkurrierende Reaktionswege von Silaethenen: [2+2]-, [4+2]- und [6+2]-Cycloadditionen mit Cycloheptadien und Cycloheptatrien

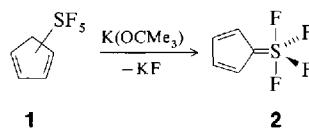
Blaßgelb, luft- und feuchtigkeitsbeständig ist der sechskernige Au^I-Komplex **1** mit zentralem Au₂C₂P₄-Achtring, an dessen C-Atome zusätzlich jeweils zwei AuPPh₃-Gruppen gebunden sind. Die Au-Au-Abstände in **1** sind kurz und alle Au-Atome linear koordiniert.



E. J. Fernández, M. C. Gimeno,
P. G. Jones, A. Laguna*,
M. Laguna,
J. M. López-de-Luzuriaga 96–98

Ein sechskerniger Gold(I)-Komplex:
[{(Ph₃PAu)₂C(PPh₂AuPPh₂)}₂](ClO₄)₂

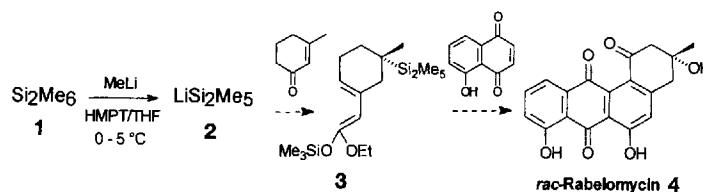
Eine starre, trigonal-bipyramidale Anordnung der Substituenten und damit eine starre C=S-Bindung weist das Thion **2** bis 180 °C auf. **2** liegt somit nicht in der Resonanzstabilisierten ylidischen Grenzstruktur mit aromatischem Fünfring vor. Es entsteht durch F⁻-Eliminierung aus dem Cyclopentadien **1**, dessen Anion eine vielfältige Komplexchemie verspricht.



A. Klauck, K. Seppelt* 98–100

(Pentafluor-λ⁶-sulfanyl)cyclopentadien und Cyclopentadienyldientetrafluor-λ⁶-sulfan

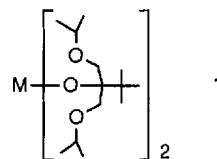
Als Platzhalter für eine labile Hydroxygruppe und als Steuerelement für eine regioselektive Deprotonierung dient die Si₂Me₅-Gruppe in der Dienkomponente **3**, aus der durch Cycloaddition und nachfolgende Photooxygenierung das Antibioticum *rac*-Rabelomycin **4** zugänglich ist. Dies unterstreicht die Nützlichkeit von Pentamethyl-disilyllithium **2**, das aus dem Disilan **1** einfach herstellbar ist, für die Synthese tertiärer Alkohole.



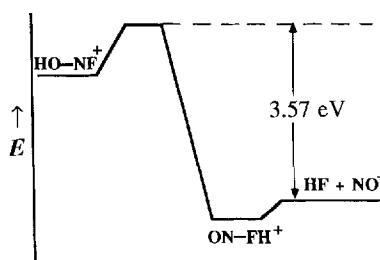
K. Krohn*,
K. Khanbabae 100–102

Erste Totalsynthese von (±)-Rabelomycin

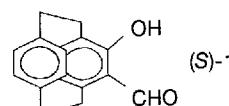
Ohne Zersetzung und bei niedrigen Temperaturen lassen sich die Erdalkalimetallalkoxide **1** ($M = Ca, Sr, Ba$) sowie ein analoger Cadmiumkomplex im Vakuum verdampfen, was diese Verbindungen für die Metallabscheidung aus der Gasphase interessant macht. Die hohe Flüchtigkeit dieser Alkoxide ist zum Teil in ihrem ungewöhnlich niedrigen Aggregationsgrad begründet.



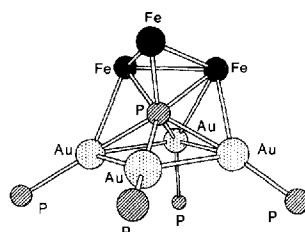
2.68 + 0.10 eV, der bei weitem höchste Wert für die beim Zerfall metastabiler, einfach geladener Ionen freigesetzte kinetische Energie wurde massenspektrometrisch bei der Fragmentierung von $HONF^+$ bestimmt. Damit konnte die aufgrund einer theoretischen Analyse der Energiehyperfläche (berechnetes Energieprofil rechts) vorausgesagte, außergewöhnlich hohe kinetische Energie auch experimentell bestätigt werden.



Ein chirales Analogon von Salicylaldehyd ist das [2.2]Paracyclophanderivat **1**, eine mögliche Alternative zu planar-chiralen Liganden für die asymmetrische Synthese. Seine Herstellung, Racematspaltung und Verwendung in der Synthese von β -Hydroxy- α -aminoäuren werden beschrieben.



Das heptavalente Phosphoratom der Titelverbindung ist an ein leicht verzerrtes Au_4 -Quadrat und eine $Fe_3(CO)_9$ -Einheit koordiniert, wobei drei der vier Au^+ -Einheiten stark gebunden sind (Gerüst zeigt Bild rechts). Diese Verbindung ist tiefviolettblau und in Lösung etwa einen Tag stabil.



An den Radikal-Ionen von Bibenzylverbindungen wie **1** wurden mesolytische Spaltungen von C-C-Bindungen in Lösung untersucht. Eine parabolische Funktion vom Marcus-Typ für die Gibbs-Energie-Beziehung konnte am besten an die experimentellen Daten angepaßt werden, die auch darauf hindeuten, daß die intrinsischen Aktivierungsenergien von Mesolysen klein sind (ca. 3 kcal mol⁻¹).



Wird $Ag_2O_8NO_3$ in O_2 -freier Atmosphäre im Temperaturbereich von 300 bis 930 K zersetzt, so verläuft die Reaktion von AgO^- (300–480 K) über Ag_2O -Einheiten (480–580 K) bis hin zu metallischem Ag. Bei Temperaturen zwischen 580 und 900 K liegt eine auf der Ag-Oberfläche stark chemisorbierte O_2 -Spezies vor, die auch an der katalytischen Oxidation von Methanol zu Formaldehyd beteiligt ist. Die einzelnen O-Spezies wurden Raman-spektroskopisch nachgewiesen.

W. A. Herrmann*, N. W. Huber,
T. Priermeier 102–104

Solvensorientierte, flüchtige Alkoxide der Erdalkalimetalle

F. Cacace, F. Grandinetti*,
F. Pepi 104–106

Eine außergewöhnlich heftige molekulare Dissoziation: beispiellose Freisetzung kinetischer Energie beim Zerfall von $HONF^+$, einem einfach geladenen, metastabilen Ion

V. Rozenberg, V. Kharitonov,
D. Antonov, E. Sergeeva,
A. Aleshkin, N. Ikonnikov,
S. Orlova, Y. Belokon' 106–108

Nichtracemisches 2-Formyl-3-hydroxy-[2.2]paracyclophan – ein neues Hilfsreagens für die asymmetrische Synthese

D. L. Sunick, P. S. White,
C. K. Schauer* 108–110

Ein clustergebundenes μ_3 -P-Atom, das an vier $(Ph_3P)Au^+$ -Einheiten koordiniert ist:
 $[Fe_3(CO)_9P\{Au(PPh_3)\}_4][BAr_4]$

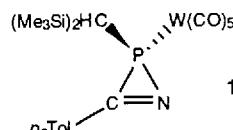
P. Maslak*, T. M. Vallombroso,
W. H. Chapman, Jr.,
J. N. Narvaez 110–113

Gibbs-Energie-Beziehung für die mesolytische Spaltung von C-C-Bindungen

B. Pettinger, X. Bao, I. Wilcock,
M. Muhler, R. Schlögl,
G. Ertl* 113–115

Untersuchung der thermischen Zersetzung von Silberoxid mit Raman-Spektroskopie: von AgO -Einheiten zu chemisorbierten O-Atomen auf einer Ag-Oberfläche

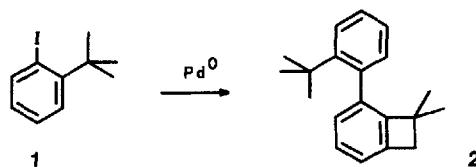
Eine neuartige ungesättigte Dreiringverbindung, *2 H*-1-Aza-2-phosphiren, enthält der Komplex **1** als Ligand; dieser bildet sich überraschend einfach bei der Reaktion des entsprechenden Amino(aryl)carbenpentacarbonylwolfram(0)-Komplexes mit [Bis(trimethylsilyl)methylen]chlorphosphan. Der entscheidende Schritt ist dabei die Umlagerung 2-Aza-1-phospha-4-wolframa-1,3-butadien → *2 H*-1-Aza-2-phosphiren-Wolframkomplex.



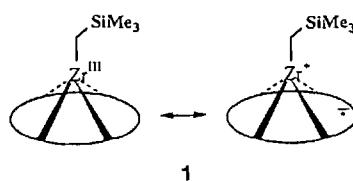
R. Streubel*, J. Jeske,
P. G. Jones,
R. Herbst-Irmer 115–117

Synthese der ersten *2 H*-1-Aza-2-phosphiren-Komplexe

Als überraschend reaktionsfreudig erweist sich die *tert*-Butylgruppe von **1** in Gegenwart von Palladiumkatalysatoren. Eine Dominokupplung liefert in guter Ausbeute das 1,2-Dihydrocyclobutabenzol **2** (75%). Die dabei beobachtete C-H-Aktivierung lässt sich auch für gekreuzte Kupplungsreaktionen nutzen.



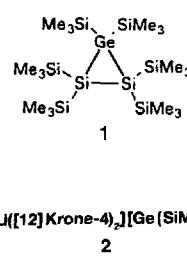
Eine ungewöhnliche Stabilität charakterisiert den Komplex $[(OEP)Zr(CH_2SiMe_3)_2]$ **1**, der formal ein Zr^{III} -Zentrum enthält und durch Reduktion von $[(OEP)Zr(CH_2SiMe_3)_2]$ mit H_2 entsteht. Der Komplex **1** ist aber am besten durch zwei mesomere Grenzstrukturen zu beschreiben. OEP = Octaethylporphyrin, in den Formeln rechts durch einen Kreis symbolisiert.



H. Brand, J. Arnold* 119–121

Leichte Reduktion eines Dialkylzirconium(iv)-Octaethylporphyrin(OEP)-Komplexes durch H_2 : Kristallstrukturanalyse und spektroskopische Charakterisierung von $[(OEP)ZrCH_2SiMe_3]$

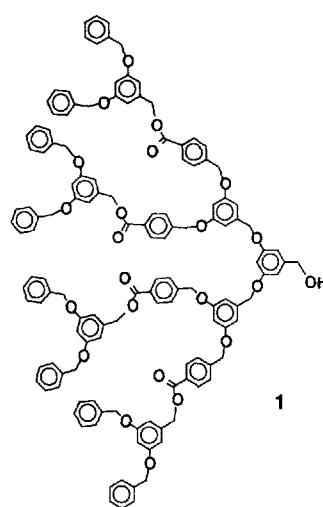
In guten Ausbeuten ist das erste Disilagermiran **1** aus $(Me_3Si)_3SiLi(\text{thf})_3$ und $GeCl_2$ zugänglich. Hergestellt wurde auch die Germyllithium-Verbindung **2**, deren Anion, das höhere Homologe zur Si-Vorstufe von **1**, sich als wichtiger Baustein für eine Vielzahl gemischter dreigliedriger Ringsysteme aus schweren Elementen der Gruppe 14 erweisen könnte.



A. Heine, D. Stalke* 121–123

Synthese und Struktur des Disilagermirans $R_2Ge(SiR_2)_2$ und des solvensseparierten Ionenpaars $[Li([12]\text{Krone}-4)_2][Ge(SiMe_3)_3]$; $R = SiMe_3$

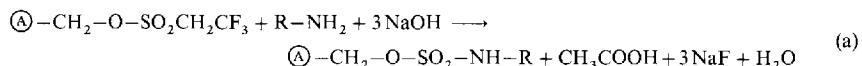
Mit Synthesebausteinen, die größer als die Wiederholungseinheit sind, lassen sich sehr effizient Dendrimere höherer Generationen aufbauen. So lässt sich das Dreischichten-Blockcopolymer **1** schnell in guter Ausbeute synthetisieren. **1**, ein Dendrimer der dritten Generation, das vier Esterbindungen im Moleküllinnern enthält, kann in einem weiteren Schritt zu einem Dendrimer der 5. Generation ($M_r = 9371$) umgesetzt werden.



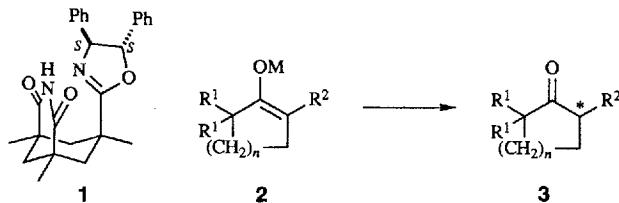
K. L. Wooley, C. J. Hawker,
J. M. J. Fréchet* 123–126

Verzweigte Monomere als Quelle für einen schnelleren Zugang zu Dendrimeren

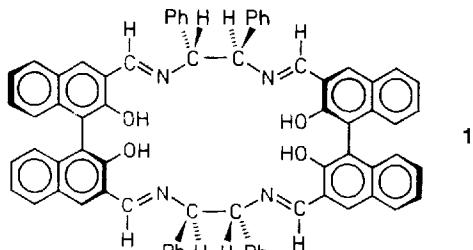
In einer neuen Reaktion des zur Gruppe der Sulfonylchloride gehörenden Tresylchlorids ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{SO}_2\text{Cl}$) erfolgt der nucleophile Angriff am Tresylat nicht wie gewohnt zwischen aktivierter Gruppe und Trifluorethansulfonsäurerest, sondern zwischen Sulfonsäurerest und Trifluorethylrest. So entstehen z.B. bei der Kupplung von Alkylaminen mit „tresylierter“ Agarose \textcircled{A} Sulfamate [Gl. (a)].



Aus der Kampschen Tricarbonsäure wurden das (*S,S*)-Imid **1** und sein Enantiomer sowie verwandte Imide synthetisiert. Mit diesen neuen chiralen Protonenquellen lassen sich Lithiumenolate α -monoalkylierter Cycloalkanone wie **2** mit ee-Werten von 68–97% zu **3** umsetzen.



Zum 24gliedrigen Makrocyclus **1** reagiert überraschend (*S*)-2,2'-Dihydroxy-1,1'-binaphthalyl-3,3'-dialdehyd (*S*)-**2** mit (*R,R*)-1,2-Diamino-1,2-diphenylethan, während (*R*)-**2** erwartungsgemäß die polymere Schiff-Base bildet. Über **1** kann somit eine einfache Racematspaltung von **2** durchgeführt werden.



- A. Demiroglou,
C. Bandel-Schleßelmann,
H. P. Jennissen* 126–128

Ein neuer Reaktionsmechanismus für die Kupplung von Nucleophilen an Agarose mit 2,2,2-Trifluorethansulfonylchlorid

- A. Yanagisawa, T. Kuribayashi,
T. Kikuchi,
H. Yamamoto* 129–130

Enantioselektive Protonierung einfacher Enolate: ein chirales Imid als Protonenquelle

- H. Brunner*,
H. Schießling 130–131

Dialdehyd + Diamin – Polymer oder Makrocyclus?

BÜCHER

Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectroscopy · A. Montaser, D. W. Golightly	J. A. C. Broekaert 133
Writing Reaction Mechanisms in Organic Chemistry · A. Miller	K. Banert 133
Science as Writing · D. Locke	P. Laszlo 134
Metallothioneins. Synthesis Structure and Properties of Metallothioneins, Phytochelatins and Metal-Thiolate Complexes · M. J. Stillman, C. F. Shaw III, K. T. Suzuki	H.-O. Stephan 135
Capillary Electrophoresis Principles, Practice and Applications · S. F. Y. Li	H. Engelhardt 136

Autorenregister und Konkordanz 12

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

Neue Produkte A–1