

ANGEWANDTE CHEMIE

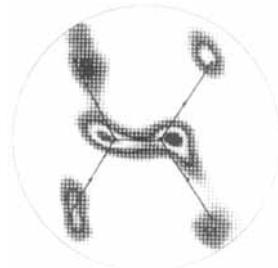
Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

1994
106/13

Seite 1369–1468

TITELBILD

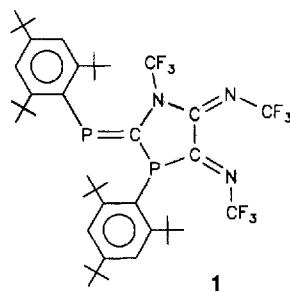
Das **Titelbild** zeigt die Elektronendichtheverteilung im Tetracyanethylen-Radikal-anion, wie sie mit einem Hybridmodell berechnet wurde, das einen minimalen Atom-orbitalbasissatz (p_z -Orbitale an C und N) und eine Multipolentwicklung der Spindichte verwendet. Das gezeigte Bild gibt die beste Übereinstimmung mit den durch Neutronenbeugung erhaltenen experimentellen Daten wieder. Deutlich ist die signifikante Elektronendichte an den N-Atomen zu sehen, wie sie für magnetische Wechselwirkungen notwendig ist. Mehr über diese genaue Analyse finden Sie bei J. S. Miller et al. auf S. 1454 ff.



AUFSÄTZE

Inhalt

Hochreaktiv, leicht polymerisierbar, schwer handhabbar – diese Eigenschaften charakterisieren die noch nicht lange im präparativen Maßstab zugänglichen fluorierten Isocyanide, die durch ihre hervorragenden π -Acceptorfähigkeiten ungewöhnliche Ligandeneigenschaften aufweisen. Auch die Mechanismen mancher Reaktionen, z.B. der Umsetzung von $(\text{Mes})\text{P}=\text{P}(\text{Mes})$ mit CF_3NC zu **1**, geben dem Chemiker noch Rätsel auf. Mes = 2,4,6-Tri-*tert*-butyl.



D. Lenz* 1377–1393

Fluorierte Isocyanide – mehr als Liganden mit ungewöhnlichen Eigenschaften

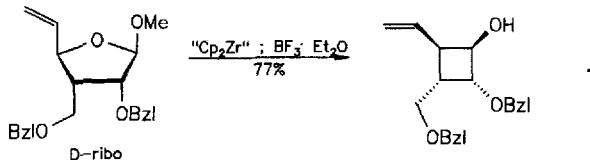
Wo naßchemische Verfahren versagen, helfen häufig schonende Vakuummethoden. So sind z.B. viele, in der Regel hochreaktive Cyclopropenverbindungen durch Eliminierungen unter VGSR-Bedingungen (VSGR = vacuum gas-solid reaction) zugänglich. Die Charakterisierung der strukturreich und theoretisch interessanten Produkte, z.B. **1–4**, gelang häufig durch Tieftemperatur-NMR- oder Matrixisolations-FT-IR-Spektroskopie. Darüber hinaus können Dimerisierungen und Abfangreaktionen studiert werden.



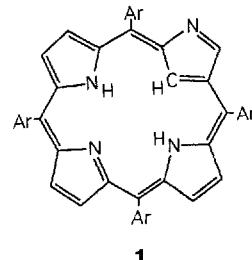
W. E. Billups*,
D. J. McCord 1394–1406

Gasphasensynthese reaktiver Moleküle mit adsorbierten Reagentien

Hochfunktionalisierte Hetero- und Carbocyclen wie 1 mit bestimmter Konfiguration in optisch reiner Form lassen sich in wenigen Schritten aus preiswerten Kohlenhydraten erhalten. Vom oft komplexen Reaktionsverlauf sollten sich Chemiker nicht abschrecken lassen.



Gespannt sein darf man auf die Synthese weiterer Isomere der Stammverbindung Porphin, nachdem den Arbeitsgruppen um Latos-Grażyński und Furuta unabhängig voneinander die Herstellung der zwei synthetischen Porphyrinisomere 1 (Ar = C₆H₅, C₆H₄CH₃) gelungen ist. Diese weisen porphyrinale Analogen, aber auch davon abweichende Eigenschaften auf und versprechen damit eine interessante Folgechemie.

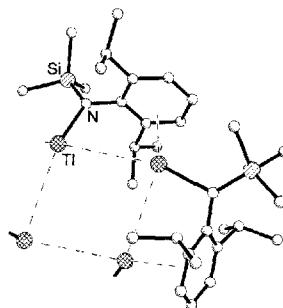


H. Redlich* 1407–1409

Ringkontraktionen an Kohlenhydraten

ZUSCHRIFTEN

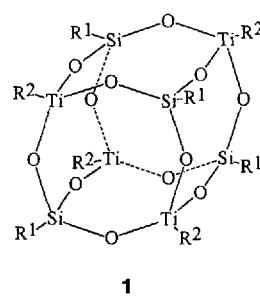
Durch schwache Aren-Thallium-Wechselwirkungen und Tl-Tl-Kontakte stabilisiert sich das Molekülgerüst der tetrameren Titelverbindung im Festkörper. Das Bild rechts zeigt zwei Monomereinheiten sowie den zentralen Tl₄-Ring. Diese erste kovalente Tl^I-Verbindung kann leicht aus LiN(SiMe₃)(2,6-iPr₂C₆H₃) und TlCl in *n*-Hexan synthetisiert werden.



S. D. Waezsada, T. Belgardt,
M. Noltmeyer,
H. W. Roesky* 1413–1414

[2,6-iPr₂C₆H₃(Me₃Si)NTl]₄ – eine kovalente Thallium(I)-Stickstoff-Verbindung mit schwachen Aren-Thallium-Wechselwirkungen

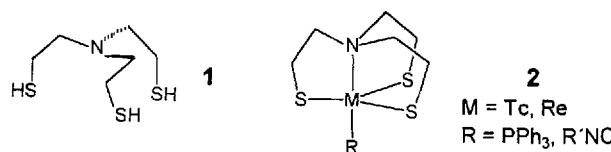
Die ersten Ti₄Si₄-Heterocubane, deren zwölf Würfelkanten mit O-Atomen überbrückt sind, konnten in guten Ausbeuten hergestellt und röntgenographisch charakterisiert werden. Die für Ti-haltige Zeolithe charakteristische IR-Bande bei ca. 960 cm⁻¹, deren Zuordnung strittig war, resultiert nach den Befunden bei 1 aus der Si-O-Ti-Schwingung. R¹ = tBu, tBu₃C₆H₂O, iPr₂C₆H₃N(SiMe₃); R² = MeC₅H₄, OiPr.



N. Winkhofer, A. Voigt,
H. Dorn, H. W. Roesky*,
A. Steiner, D. Stalke,
A. Reller 1414–1416

Stabile Silantriole als Synthesebausteine für Titanasilasesquioxane – Modellverbindungen für titandotierte Zeolithe

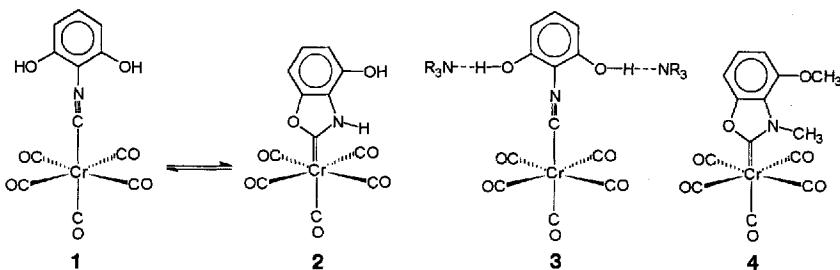
Fünffach koordiniertes Rhenium oder Technetium ist in den trigonal-bipyramidalen Komplexen des Typs 2 enthalten. Neutrale M^{III}-Komplexe dieser Geometrie werden aus den Permetallaten MO₄⁻ oder aus oktaedrischen M^{III}-Spezies mit dem vierzähligen, tripodalen Liganden 1 erhalten. Der einzähnige Ligand R in den Komplexen 2 lässt sich leicht austauschen.



H. Spies*, M. Glaser,
H.-J. Pietzsch, F. E. Hahn*,
O. Kintzel, T. Lügger 1416–1419

Trigonal-bipyramidale Technetium- und Rhenium-Komplexe mit vierzähligen tripodalen NS₃-Liganden

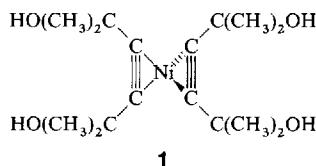
Die selektive Verschiebung des „Titel-Gleichgewichts“ **1 \rightleftharpoons **2** gelingt durch Reaktion mit Basen: Schwache Basen, z.B. NEt_3 oder DABCO, führen zu Isocyanid-Komplexen wie **3**, starke Basen, z.B. $\text{KO}t\text{Bu}$ (+ MeI), zu Carben-Komplexen wie **4**.**



F. E. Hahn*, M. Tamm,
T. Lügger 1419–1421

Gleichgewicht zwischen Isocyanid- und Carben-Komplexen in Koordinationsverbindungen des 2,6-Dihydroxyphenylisocyanids

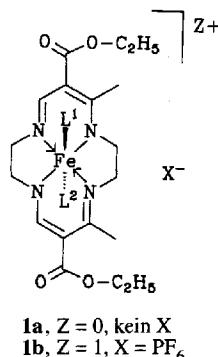
Wasserstoffbrücken bestimmen die Struktur von **1**, dem ersten stabilen Bis(monoalkin)nickel(0)-Komplex, im Kristall. Es liegen monomere Stränge aus NiC_4 - und O_4 -Tetraedern vor, die durch CMe_2 -Gruppen getrennt sind. Vermutlich sind auch in Lösung Wasserstoffbrücken für die Stabilität und die Folgereaktionen von **1** wesentlich.



D. Walther*, A. Schmidt,
T. Klettke, W. Imhof,
H. Görls 1421–1424

Bis(tetramethylbutindiol)nickel(0), der erste reine Monoalkinkomplex des Nickels und seine Folgechemie

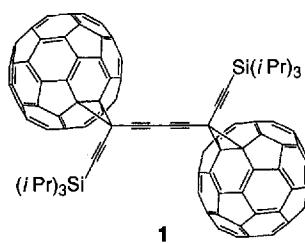
Coplanar oder fast senkrecht zueinander angeordnet sind die beiden Imidazolliganden L in den Komplexen **1a** (Fe^{II}) bzw. **1b** (Fe^{III}). Der Wechsel in der Oxidationsstufe ist außerdem gekoppelt mit Unterschieden in der Konformation der makrocyclischen Chelatliganden, in der Orientierung peripherer Carbonylgruppen und in der Ausbildung von H-Brücken, die zu dreidimensionaler Vernetzung (**1a**) oder zu eindimensionalen Ketten (**1b**) führen. $\text{L}^1, \text{L}^2 =$ Imidazol.



F. Wiesemann,
R. Wonnemann, B. Krebs*,
H. Keutel, E.-G. Jäger* 1424–1426

Orientierungswechsel axialer Imidazolliganden in einem Cytochrom-b-Modellkomplex in Abhängigkeit von der Oxidationsstufe des Metallzentrums

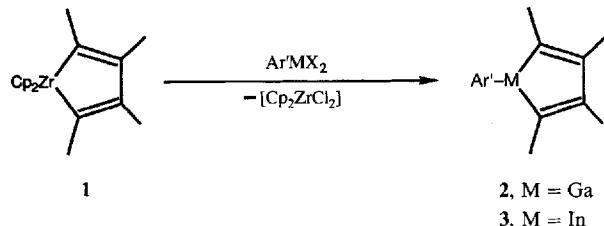
Butadiin-verbrückte Fullerenderivate wie **1**, durch Hay-Kupplung von Ethynylmethanofullerenen zugänglich, sind möglicherweise Edukte für neuartige molekulare Kohlenstoffallotropen. Aufgrund ihrer guten Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln konnten diese Derivate spektroskopisch vollständig charakterisiert werden.



H. L. Anderson, R. Faust,
Y. Rubin,
F. Diederich* 1427–1429

Fulleren-Acetylen-Hybride: auf dem Weg zu neuen, synthetischen molekularen Kohlenstoffallotropen

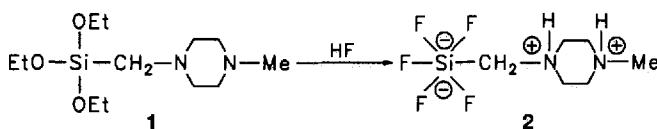
In einer einfachen Austauschreaktion können aus dem Zirconacyclus **1** durch Umsetzung mit $\text{Ar}'\text{GaCl}_2$ und $\text{Ar}'\text{InBr}_2$ die neuen Heterocyclen **2** bzw. **3** synthetisiert werden. Das Gallacyclopentadien **2** ist monomer und sein Fünfring planar. Aufgrund sterischer Wechselwirkungen stehen der Cyclopentadien- und der Arylring nahezu senkrecht zueinander. **2** kann leicht zu einem $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}$ -Komplex umgesetzt werden. $\text{Ar}' = 2,4,6-t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2$.



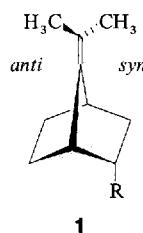
A. H. Cowley*,
F. P. Gabbaï,
A. Decken 1429–1431

Synthese und Koordinationsverhalten eines Gallacyclopentadiens

Auf verblüffend einfache Weise – durch Umsetzung des Silans **1** mit Flußsäure – konnte das erste zwitterionische λ^6 Si-Silicat **2** synthetisiert werden. Diese Verbindung wurde sowohl im Kristall als auch in Lösung (D_2O , $(CD_3)_2SO$) strukturell charakterisiert.



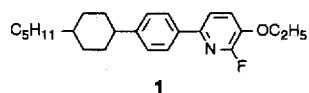
In erster Linie auf Orbitaleffekte ist der bevorzugte *syn*-Angriff von Elektrophilen auf die Norbornan-Derivate **1** mit einem elektronenziehenden *endo*-Substituenten zurückzuführen. Dies ergaben topographische Analysen der mit ab-initio-Methoden berechneten elektrostatischen Potentiale und ein Vergleich der mit semiempirischen Methoden berechneten Energien der Übergangszustände. R = CN, COOCH₃.



R. Tacke*,
M. Mühleisen 1431–1432

Hexakoordiniertes Silicium in einer molekularen Verbindung mit einer F₅SiC-Einheit

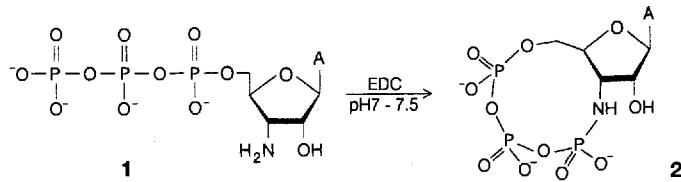
Die Synergie von Theorie und Experiment besteht auch bei Flüssigkristallen. Durch vergleichsweise einfache Rechnungen kann der unerwartete Einfluß einer Alkoxygruppe auf das Dipolmoment eines Flüssigkristalle bildenden Moleküls wie **1** erklärt werden. Damit ist zugleich der Weg zu effizienten Synthesen neuer Materialien für Flüssigkristallanzeigen gewiesen.



G. Mehta*, F. A. Khan,
S. R. Gadre*, R. N. Shirsat,
B. Ganguly,
J. Chandrasekhar* 1433–1435

Elektrostatisch oder Orbital-kontrollierte Seitendifferenzierung von π -Elektronensystemen: experimentelle und theoretische Untersuchung elektrophiler Additionen an 7-Isopropylidennorbornane

Ein zehngliedriges Ringsystem enthält das Adenosinderivat **2**, das aus dem Triphosphat **1** durch intramolekulare Kondensation mit dem wasserlöslichen Carbodiimid 1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimid-hydrochlorid (EDC) hergestellt werden kann; analoge Verbindungen mit sechs- und achtgliedrigem Ringsystem sind aus den entsprechenden Mono- bzw. Diphosphaten zugänglich. Derartige Verbindungen interessieren unter anderem als potentielle Enzyminhibitoren. A = Adenyl.



V. Reiffenrath*,
M. Bremer 1435–1438

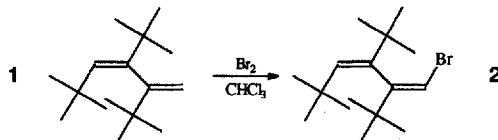
Neue Materialien für Flüssigkristallanzeigen: Struktur-Eigenschafts-Beziehungen bei 2-Fluorpyridinen

Zwei neue Kriterien für den aromatischen Charakter pericyclischer Übergangszustände werden hier vorgestellt: die magnetische Suszeptibilität und die ¹H-chemische Verschiebung als Nachweis eines Ringstromes. Dies ergaben quantenchemische Untersuchungen der Diels-Alder-Reaktionen von Ethylen mit Butadien und Cyclopentadien.

M. Morris*,
V. Wray 1439–1441

Neue cyclische Derivate von 3'-Amino-3'-desoxyadenosin-5'-di- und -triphosphat sowie -methylenebis(phosphonat)

Wie eine klassische aromatische Verbindung verhält sich das sterisch stark belastete Butadien **1** bei der Reaktion mit Brom: Unter Addition/Eliminierung entsteht stereospezifisch das Brombutadien **2**. Neben **1** wurden weitere hoch-*tert*-butyl-substituierte Butadiene erstmals synthetisiert.



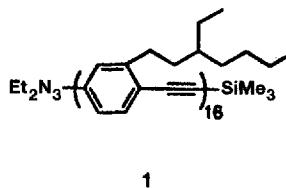
R. Herges*, H. Jiao,
P. von R. Schleyer 1441–1444

Magnetische Eigenschaften von aromatischen Übergangszuständen: die Diels-Alder-Reaktion

H. Hopf*, R. Hänel,
P. G. Jones,
P. Bubenitschek 1444–1445

1,1-Di-, 1,2,3-Tri- und 1,1,4,4-Tetra-*tert*-butyl-1,3-butadien

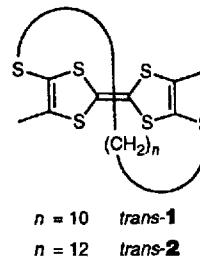
Eine Iodierung, eine Protodesilylierung und eine Pd/Cu-katalysierte C-C-Verknüpfung sind die einzigen drei für eine Verdopplung der Länge des Schlüsselmonomers von 1 erforderlichen Reaktionen. In nur vier Schritten ist so das 128 Å lange, lineare 16mer 1 zugänglich, das ein aussichtsreicher Kandidat für einen potentiell leitenden molekularen Draht ist.



J. S. Schumm, D. L. Pearson,
J. M. Tour* 1445–1448

Synthese linearer konjugierter Oligomere mit einer iterativen, divergenten/konvergenten Methode zur Verdopplung der Monomereinheiten: ein rascher Zugang zu einem 128 Å langen, potentiell leitenden molekularen Draht

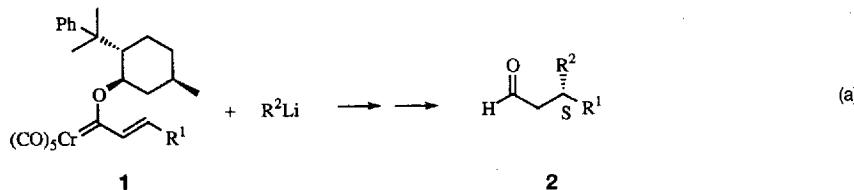
Sterisch entspannte Radikalkation-Käfigverbindungen mit *cis*-Konfiguration bilden sich bei der Oxidation der Neutralverbindungen *trans*-**1** und *trans*-**2**. In *cis*-**1**⁺ und *cis*-**2**⁺ sind die zentralen Tetraethylthiafulvalen-Einheiten planar und können reversibel oxidiert und reduziert werden. Die *trans*-*cis*-Isomerisierung verläuft schneller im Falle der sterisch gespannten Neutralverbindung *trans*-**1**.



K. Boubeker, C. Lenoir,
P. Batail*, R. Carlier,
A. Tallec*, M.-P. Le Paillard,
D. Lorcy, A. Robert* 1448–1451

trans-*cis*-Isomerisierungen durch Einelektronenoxidation von [12]- und [14]Tetraethylthiafulvalenophanen

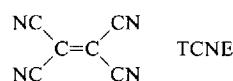
Optisch aktive, β -substituierte Aldehyde des Typs **2** können mit sehr hoher Enantioselektivität (80–97 % ee) durch Addition von geeignet substituierten β -O-funktionalisierten Organolithiumverbindungen an Carbenkomplexe des Typs **1** hergestellt werden [Gl. (a)]. Diese Reaktion entspricht einer asymmetrischen Michael-Addition an α,β -ungesättigte Aldehyde.



J. Barluenga*,
J. M. Montserrat, J. Flórez,
S. García-Granda,
E. Martín 1451–1454

Asymmetrische Michael-Additionen an chirale, α,β -ungesättigte Alkoxy carbencromkomplexe

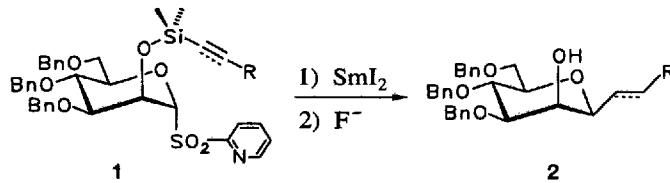
Nicht an den sp^2 -C-Atomen lokalisiert ist das ungepaarte Elektron im [TCNE][−]-Ion. Dies ergaben Untersuchungen mit polarisierten Neutronen an einem Bu₄N[TCNE]-Einkristall. Die experimentellen Befunde waren in Einklang mit denen quantenchemischer Rechnungen. Die Spinverteilung laut Experiment ist: sp²-C:sp-C:N = 33: – 5:13.



A. Zheludev, A. Grand,
E. Ressouche, J. Schweizer*,
B. G. Morin, A. J. Epstein*,
D. A. Dixon*, J. S. Miller * ... 1454–1457

Bestimmung der SpindichteVerteilung im Tetracyanethylen-Radikal anion durch Beugung polarisierter Neutronen am Einkristall

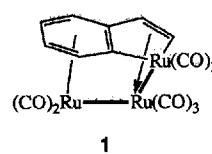
Mit Pyridyl- statt Phenylsulfonylabbgangsgruppen genügt SmI₂, um die radikalische Cyclisierung von Zuckerderivaten wie **1** einzuleiten. Durch 5-*exo*-Cyclisierung entstehen letztlich C-Glycoside vom Typ **2**.



D. Mazéas, T. Skrydstrup*,
O. Doumeix,
J.-M. Beau* 1457–1459

Samariumiodid-induzierte intramolekulare C-Glycosid-Bildung: effiziente Radikalbildung ohne Hilfsreagens

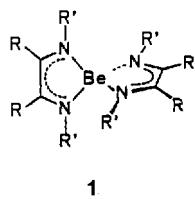
Die Entschwefelung fossiler Brennstoffe durch Übergangsmetallkatalyse rückt näher. Am Beispiel von Benzo[b]thiophen, das den schwefelhaltigen Inhaltsstoffen von Rohöl hinsichtlich seiner Reaktivität gleicht, wird die Umsetzung zu schwefelfreien metallorganischen Verbindungen wie dem dreikernigen 50-Elektronen-Cluster **1** gezeigt.



A. J. Arce *, Y. De Sanctis,
A. Karam,
A. J. Deeming * 1459–1461

Desulfurierung von Benzo[b]thiophen durch S/Ru-Austausch: Bildung und Struktur von [Ru₃(CO)₈(C₈H₆)]

Aus Berylliumchlorid, dem entsprechenden Diazabutadien und Natrium ist der Berylliumkomplex **1** zugänglich, dessen Liganden in Lösung als Radikal-anionen vorliegen. Bei Zusatz von THF wird unter intramolekularer Elektronenübertragung ein Diazabutadienligand freigesetzt und ein dimerer Endiamidkomplex gebildet. R = C₆H₅, R' = C₆H₄CH₃.



K.-H. Thiele*, V. Lorenz,
G. Thiele, P. Zönnchen,
J. Scholz 1461–1463

[Be(dad)₂]: Synthese und Struktur eines
Diazabutadienberyllium-Komplexes

* Korrespondenzautor

BÜCHER

Chaos and Complexity. Discovering the Surprising Patterns of Science and Technology · B. Kaye

I. M. Sokolov 1465

Nachwachsende Rohstoffe. Perspektiven für die Chemie · M. Eggersdorfer

W.-D. Fessner 1465

The Organic Chemistry of Drug Design and Drug Action · R. B. Silverman

J. B. Doherty 1466

Chirotechnology. Industrial Synthesis of Optically Active Compounds · R. A. Sheldon

H.-J. Federsel 1466

Autorenregister A–121

Neue Produkte A–117

Vorschau A–122

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

Keine enantioselektiven Reaktionen im statischen Magnetfeld

Aus der Dissertation von G. Zadel (abgeschlossen 1993) und Paralleluntersuchungen von Catja Eisenbraun erschien unter meiner Federführung zusammen mit G. Zadel, C. Eisenbraun und G.-J. Wolff in dieser Zeitschrift (*Angew. Chem.* **1994**, *106*, 460; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 454) die Zuschrift „Enantioselektive Reaktionen im statischen Magnetfeld“. Mehrere auswärtige Arbeitsgruppen teilten mir danach mit, daß die beschriebenen Experimente (1,2-Addition von Grignard-Verbindungen an Aldehyde; Reduktion prochiraler Ketone mit Lithiumaluminiumhydrid) im Gegensatz zu den von uns publizierten Ergebnissen keine Enantiomerenüberschüsse ergaben. Daraufhin veranlaßte ich, daß drei erfahrene Mitarbeiter meiner Arbeitsgruppe (F. Keller, K. Berlin und T. Marx) völlig unabhängig vom Hauptexperimentator (G. Zadel) die wichtigsten Experimente [Reduktion von 2-Acetylnapthalin mit Lithiumaluminiumhydrid zu (*R*)- oder (*S*)-1-(2-Naphthyl)ethanol; 1,2-Addition von Methylmagnesiumiodid an Benzaldehyd zu (*R*)- oder (*S*)-1-Phenylethanol] wiederholten. Mehrere, teilweise in meinem Beisein, jedoch in Abwesenheit von G. Zadel, in Bonn und Karlsruhe durchgeführte Versuche dieser Mitarbeiter ergaben keine meßbaren Enantiomerenüber-

schüsse (NMR mit [Eu(hfc)₃], GC mit β -Cyclodextrin, Polarimetrie). In einem Fall konnten wir eindeutig (GC-MS, Polarimetrie) nachweisen, daß die von G. Zadel vorbereitete Eduktlösung zur Reduktion von Propiophenon mit Lithiumaluminiumhydrid neben Propiophenon auch erhebliche Mengen (+)-1-Phenylpropanol enthielt. Diese Täuschung und zwei weitere Manipulationen hat G. Zadel vor Zeugen eingestanden. Danach müssen wir leider davon ausgehen, daß auch die Daten der Publikation sowie „erfolgreiche“ Reproduktionsversuche durch andere Mitarbeiter meiner Arbeitsgruppe und Gastwissenschaftler in Gegenwart von G. Zadel durch konsequente und besonders geschickt getarnte Manipulationen zustande kamen. Daher distanziere ich mich auch im Namen der Mitautoren C. Eisenbraun und G. J. Wolff von allen experimentellen Ergebnissen dieser Veröffentlichung.

E. Breitmaier

Institut für Organische Chemie und Biochemie

der Universität

Gerhard-Domagk-Straße 1, D-53121 Bonn

Eingegangen am 21. Juni 1994