

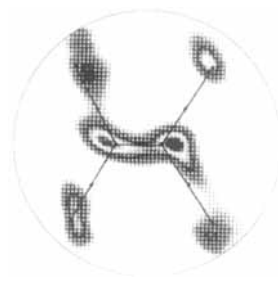
# ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben  
von der Gesellschaft  
Deutscher Chemiker

**1994**  
**106/13**  
Seite 1369–1468

## TITELBILD

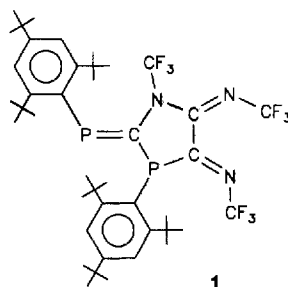
Das Titelbild zeigt die Elektronendichteverteilung im Tetracyanethylen-Radikal-anion, wie sie mit einem Hybridmodell berechnet wurde, das einen minimalen Atom-orbitalbasissatz ( $p_z$ -Orbitale an C und N) und eine Multipolentwicklung der Spindichte verwendet. Das gezeigte Bild gibt die beste Übereinstimmung 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. 1454ff.



## AUFSÄTZE

Inhalt

**Hochreaktiv, leicht polymerisierbar, schwer handhabbar** – diese Eigenschaften charakterisieren die noch nicht lange im präparativen Maßstab zugänglichen fluorierten Isocyanide, die durch ihre hervorragenden  $\pi$ -Acceptorfähigkeiten ungewöhnliche Ligandeneigenschaften aufweisen. Auch die Mechanismen mancher Reaktionen, z.B. der Umsetzung von  $(\text{Mes})\text{P}=\text{P}(\text{Mes})$  mit  $\text{CF}_3\text{NC}$  zu **1**, geben dem Chemiker noch Rätsel auf. Mes = 2,4,6-Tri-*tert*-butyl.



D. Lentz\* ..... 1377–1393

Fluorierte Isocyanide – mehr als Liganden mit ungewöhnlichen Eigenschaften

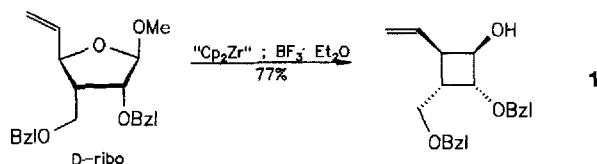
**Wo naßchemische Verfahren versagen**, helfen häufig schonende Vakuummethoden. So sind z.B. viele, in der Regel hochreaktive Cyclopropenverbindungen durch Eliminierungen unter VSGR-Bedingungen (VSGR = vacuum gas-solid reaction) zugänglich. Die Charakterisierung der strukturell und theoretisch interessanten Produkte, z.B. **1–4**, gelang häufig durch Tieftemperatur-NMR- oder Matrixisolation-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

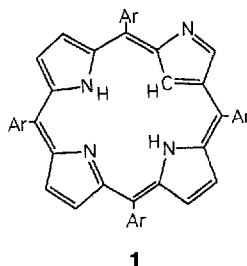
**Hochfunktionalisierte Hetero- und Carbocyclen wie 1** mit bestimmter Konfiguration in optisch reiner Form lassen sich in wenigen Schritten aus preiswerten Kohlenhydraten erhalten. Vom oft komplexen Reaktionsverlauf sollten sich Chemiker nicht abschrecken lassen.



H. Redlich\* ..... 1407–1409

Ringkontraktionen an Kohlenhydraten

**Gespannt sein darf man auf die Synthese weiterer Isomere der Stammverbindung Porphin**, nachdem den Arbeitsgruppen um Latos-Grazyński und Furuta unabhängig voneinander die Herstellung der zwei synthetischen Porphyrinisomere **1** (Ar = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>) gelungen ist. Diese weisen porphyrinanalogue, aber auch davon abweichende Eigenschaften auf und versprechen damit eine interessante Folgechemie.

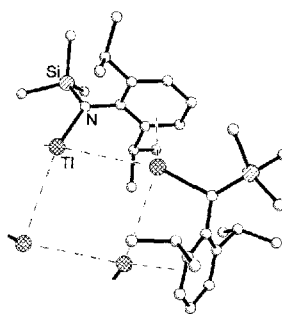


J. L. Sessler\* ..... 1410–1412

Neue Porphyrinisomere

## 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 Tl<sub>4</sub>-Ring. Diese erste kovalente Tl<sup>I</sup>-Verbindung kann leicht aus LiN(SiMe<sub>3</sub>)(2,6-*i*Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>) und TlCl in *n*-Hexan synthetisiert werden.

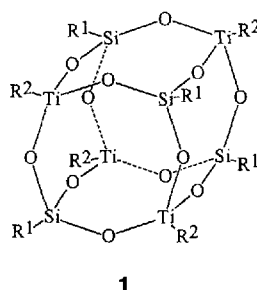


S. D. Waezsada, T. Belgardt,  
M. Noltemeyer,

H. W. Roesky\* ..... 1413–1414

[2,6-*i*Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(Me<sub>3</sub>Si)NTl]<sub>4</sub> – eine kovalente Thallium(I)-Stickstoff-Verbindung mit schwachen Aren-Thallium-Wechselwirkungen

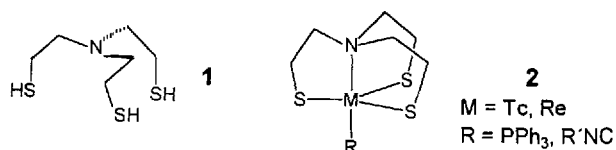
**Die ersten Ti<sub>4</sub>Si<sub>4</sub>-Heterocubane**, deren zwölf Würfelkanten mit O-Atomen überbrückt sind, konnten in guten Ausbeuten hergestellt und röntgenographisch charakterisiert werden. Die für Ti-haltige Zeolithe charakteristische IR-Bande bei ca. 960 cm<sup>-1</sup>, deren Zuordnung strittig war, resultiert nach den Befunden bei **1** aus der Si-O-Ti-Schwingung. R<sup>1</sup> = *t*Bu, *t*Bu<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>O, *i*Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N(SiMe<sub>3</sub>); R<sup>2</sup> = MeC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>, O*t*Pr.



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

Stabile Silantrirole als Synthesebausteine für Titanasilasesquioxane – Modellverbindungen für titandotierte Zeolithe

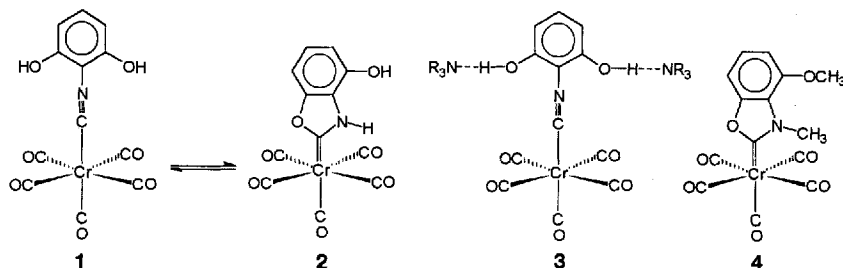
**Fünffach koordiniertes Rhenium oder Technetium** ist in den trigonal-bipyramidalen Komplexen des Typs **2** enthalten. Neutrale M<sup>III</sup>-Komplexe dieser Geometrie werden aus den Permetallaten MO<sub>4</sub><sup>-</sup> oder aus oktaedrischen M<sup>III</sup>-Spezies mit dem vierzähligen, tripodalen Liganden **1** erhalten. Der einzählige 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 NS<sub>3</sub>-Liganden

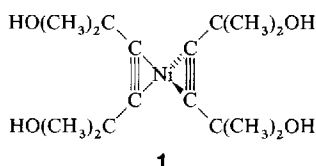
**Die selektive Verschiebung des „Titel-Gleichgewichts“  $1 \rightleftharpoons 2$**  gelingt durch Reaktion mit Basen: Schwache Basen, z.B.  $\text{NEt}_3$  oder DABCO, führen zu Isocyanid-Komplexen wie **3**, starke Basen, z.B.  $\text{KO}^t\text{Bu}$  (+ MeI), zu Carben-Komplexen wie **4**.



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

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

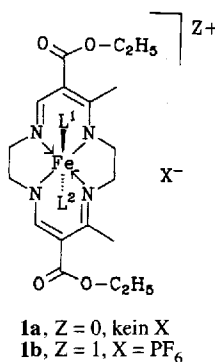
**Wasserstoffbrücken bestimmen die Struktur von **1****, dem ersten stabilen Bis(monoalkin)nickel(0)-Komplex, im Kristall. Es liegen monomere Stränge aus  $\text{NiC}_4$ - und  $\text{O}_4$ -Tetraedern vor, die durch  $\text{CMe}_2$ -Gruppen getrennt sind. Vermutlich sind auch in Lösung Wasserstoffbrücken für die Stabilität und die Folgeaktionen 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

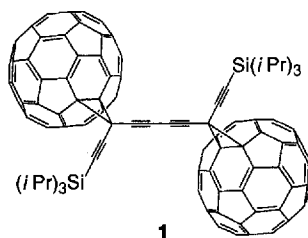
**Coplanar oder fast senkrecht zueinander angeordnet** sind die beiden Imidazoliliganden **L** in den Komplexen **1a** ( $\text{Fe}^{\text{II}}$ ) bzw. **1b** ( $\text{Fe}^{\text{III}}$ ). Der Wechsel in der Oxidationsstufe ist außerdem gekoppelt mit Unterschieden in der Konformation der makrocyclischen 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 Imidazoliliganden in einem Cytochrom-b-Modellkomplex in Abhängigkeit von der Oxidationsstufe des Metallzentrums

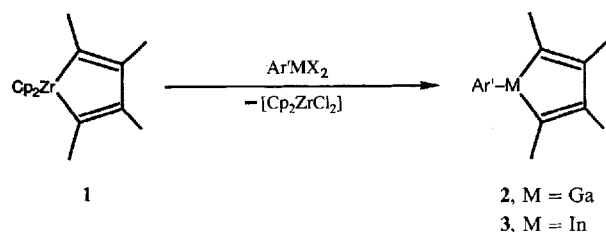
**Butadiin-verbrückte Fullerenderivate wie **1****, durch Hay-Kupplung von Ethynylmethanofullerenen zugänglich, sind möglicherweise Edukte für neuartige molekulare Kohlenstoffallotrope. Aufgrund ihrer guten Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln konnten diese Derivate spektroskopisch vollständig charakterisiert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



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

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

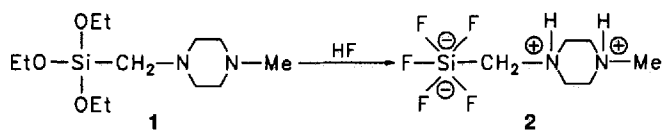
**In einer einfachen Austauschreaktion** können aus dem Zirconacyclus **1** durch Umsetzung mit  $\text{Ar}'\text{GaCl}_2$  und  $\text{Ar}'\text{InBr}_2$  die neuen Heterocyclus **2** bzw. **3** synthetisiert werden. Das Gallacyclopentadien **2** ist monomer und sein Fünfring planar. Aufgrund sterischer 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.  $\text{Ar}' = 2,4,6\text{-}t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2$ .



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

Synthese und Koordinationsverhalten eines Gallacyclopentadiens

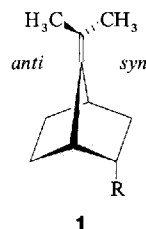
**Auf verblüffend einfache Weise** – durch Umsetzung des Silans **1** mit Flußsäure – konnte das erste zwitterionische  $\lambda^6\text{Si}$ -Silicat **2** synthetisiert werden. Diese Verbindung wurde sowohl im Kristall als auch in Lösung ( $\text{D}_2\text{O}$ ,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ) strukturell charakterisiert.



R. Tacke\*,  
M. Mühleisen ..... 1431–1432

Hexakoordiniertes Silicium in einer molekularen Verbindung mit einer  $\text{F}_5\text{SiC}$ -Einheit

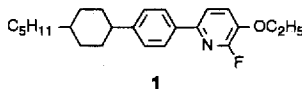
**In erster Linie auf Orbitaleffekte** ist der bevorzugte *syn*-Angriff von Elektrophilen auf die Norbornan-Derivate **1** mit einem elektronenziehenden *endo*-Substituenten zurückzuführen. Dies ergaben topographische Analysen der mit ab-initio-Methoden berechneten elektrostatischen Potentiale und ein Vergleich der mit semiempirischen Methoden berechneten Energien der Übergangszustände.  $\text{R} = \text{CN}$ ,  $\text{COOCH}_3$ .



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

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

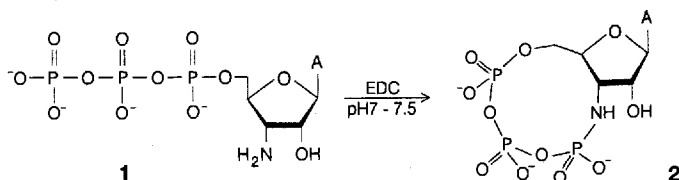
**Die Synergie von Theorie und Experiment besteht auch bei Flüssigkristallen.** Durch vergleichsweise einfache Rechnungen kann der unerwartete Einfluß einer Alkoxygruppe auf das Dipolmoment eines Flüssigkristalle bildenden Moleküls wie **1** erklärt werden. Damit ist zugleich der Weg zu effizienten Synthesen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



V. Reiffenrath\*,  
M. Bremer ..... 1435–1438

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

**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 achtegliedrigem Ringsystem sind aus den entsprechenden Mono- bzw. Diphosphaten zugänglich. Derartige Verbindungen interessieren unter anderem als potentielle Enzyminhibitoren.  $\text{A} = \text{Adenyl}$ .



M. Morr\*,  
V. Wray ..... 1439–1441

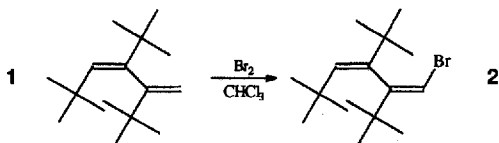
Neue cyclische Derivate von 3'-Amino-3'-desoxyadenosin-5'-di- und -triphosphat sowie -methylbis(phosphonat)

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

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

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

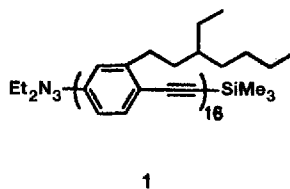
**Wie eine klassische aromatische Verbindung** verhält sich das sterisch stark belastete Butadien **1** bei der Reaktion mit Brom: Unter Addition/Eliminierung entsteht stereospezifisch das Brombutadien **2**. Neben **1** wurden weitere hoch-*tert*-butyl-substituierte Butadiene erstmals synthetisiert.



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

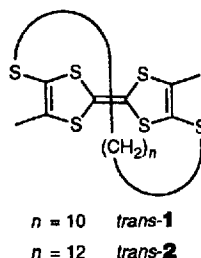
Eine Iodierung, eine Protodesilylierung und eine Pd/Cu-katalysierte C-C-Verknüpfung sind die einzigen drei für eine Verdopplung der Länge des Schlüsselmonomers von **1** erforderlichen Reaktionen. In nur vier Schritten ist so das 128 Å lange, lineare 16mer **1** zugänglich, das ein aussichtsreicher Kandidat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

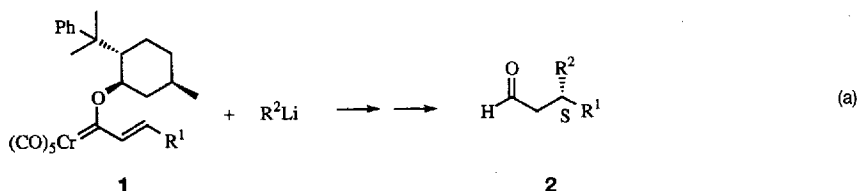
Sterisch entspannte Radikalkation-Käfigverbindungen mit *cis*-Konfiguration bilden sich bei der Oxidation der Neutralverbindungen *trans*-**1** und *trans*-**2**. In *cis*-**1**<sup>•+</sup> und *cis*-**2**<sup>•+</sup> sind die zentralen Tetrathiafulvalen-Einheiten planar und können reversibel oxidiert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



K. Boubekeur, 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]Tetrathiafulvalenophanen

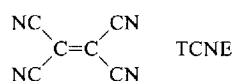
Optisch aktive,  $\beta$ -substituierte Aldehyde des Typs **2** können mit sehr hoher Enantioselectivität (80–97% *ee*) durch Addition von geeignet substituierten  $\beta$ -O-funktionalisierten Organolithiumverbindungen an Carbenkomplexe des Typs **1** hergestellt werden [Gl. (a)]. Diese Reaktion entspricht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



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

Asymmetrische Michael-Additionen an chirale,  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Alkoxy-carbenchromkomplexe

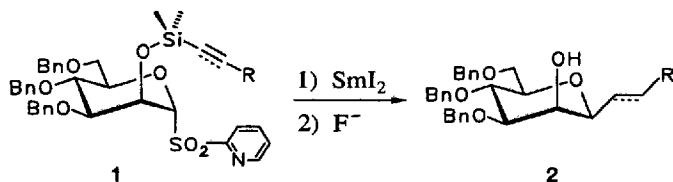
Nicht an den  $sp^2$ -C-Atomen lokalisiert ist das ungepaarte Elektron im [TCNE]<sup>•-</sup>-Ion. Dies ergaben Untersuchungen mit polarisierten Neutronen an einem Bu<sub>4</sub>N[TCNE]-Einkristall. Die experimentellen Befunde waren in Einklang mit denen quantenchemischer Rechnungen. Die Spinverteilung laut Experiment ist:  $sp^2$ -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-Radikalanion durch Beugung polarisierter Neutronen am Einkristall

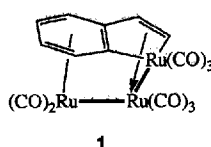
Mit Pyridyl- statt Phenylsulfonylabgangsgruppen genügt SmI<sub>2</sub>, um die radikalische Cyclisierung von Zuckerderivaten wie **1** einzuleiten. Durch 5-*exo*-Cyclisierung entstehen letztlich C-Glycoside vom Typ **2**.



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

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

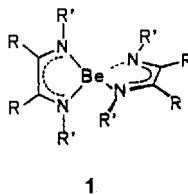
Die Entschwefelung fossiler Brennstoffe durch Übergangsmetallkatalyse rückt näher. Am Beispiel von Benzo[*b*]thiophen, das den schwefelhaltigen Inhaltsstoffen von Rohöl hinsichtlich seiner Reaktivität gleicht, wird die Umsetzung zu schwefelfreien metallorganischen Verbindungen wie dem dreikernigen 50-Elektronen-Cluster **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 [Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>8</sub>(C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>)]

**Aus Berylliumchlorid, dem entsprechenden Diazabutadien und Natrium** ist der Berylliumkomplex **1** zugänglich, dessen Liganden in Lösung als Radikalanionen vorliegen. Bei Zusatz von THF wird unter intramolekularer Elektronenübertragung ein Diazabutadienligand freigesetzt und ein dimerer Endiamidkomplex gebildet.  $R = C_6H_5$ ,  $R' = C_6H_4CH_3$ .



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

[Be(dad)<sub>2</sub>]: 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-Acetylnaphthalin 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)<sub>3</sub>], GC mit  $\beta$ -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 enthält. 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 distanzieren 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