

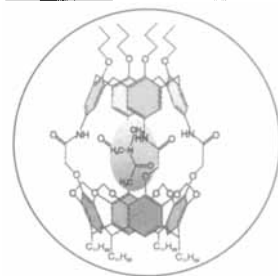
ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

1994
106/22
Seite 2319–2442

TITELBILD

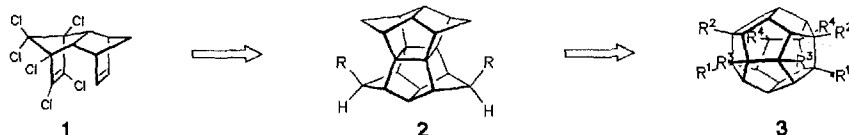
Das Titelbild zeigt einen aus Calix[4]aren- (rot) und Resorcineinheiten (blau) aufgebauten Wirt, in dessen Hohlraum der Gast *N,N*-Dimethylacetamid eingeschlossen ist. Da die Rotation des Gastmoleküls im Carceplex gehindert ist, resultiert ein neuer Typ von Stereoisomerie – die „Carceroisomerie“ –, die auf die unterschiedlichen Orientierungen zweier nicht kovalent miteinander verbundenen Komponenten zurückzuführen ist. Mehr über diese und analoge supramolekulare Verbindungen berichten D. N. Reinhoudt et al. auf den Seiten 2437 ff.



AUFSÄTZE

Inhalt

Im produktiven Zusammenspiel von Planung, Intuition und „serendipity“ wurden – nicht zuletzt dank beispielloser Selektivitäten als Konsequenz des „entropischen Beistands“ spezieller Käfigsituationen – aus Isodrin **1** über Pagodane **2** das Grundgerüst **3** ($R^1-R^4 = H$) sowie eine Vielzahl an mehrfach und selbst perfunktionalisierten Dodecahedranen zugänglich. In der jüngsten Version braucht es nurmehr Tage, um über drei Operationen von Pagodanen zu Dodecahedranen zu kommen. Die einzelnen Phasen der „Pagodan → Dodecahedran-Route“, „spin-off’s“ z. B. in Form ungewöhnlicher Through-space-Effekte, hoch persistenter (σ -bishomoaromatischer) Käfig-Ionen, werden in einem sehr persönlichen Stil beschrieben.



H. Prinzbach*,
K. Weber 2329–2348

Vom Insektizid zu Platons Universum – die
Pagodan-Route zu Dodecahedranen: neue
Wege und neue Ziele

Die nahezu optimalen nuclearen Eigenschaften, die gute Zugänglichkeit und die relativ geringe Strahlenbelastung erklären die bevorzugte Verwendung von ^{99m}Tc in Radiodiagnostica. Die zur morphologischen Strukturbeschreibung und insbesondere zur Prüfung der physiologischen Funktion von Organen eingesetzten Verbindungen sind zumeist in einfacher Weise durch Reduktion von TcO_4^- in Gegenwart von komplexierenden Liganden synthetisierbar.

G. Schwachau* 2349–2358

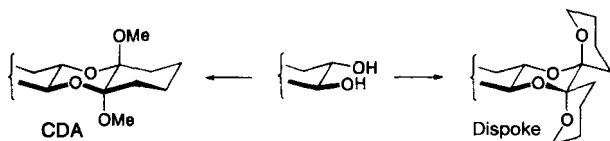
Technetium-Radiodiagnostica – Grundlagen,
Synthese, Struktur, Entwicklung

Neue Perspektiven für die Reinigung von Fullerenen, aber auch allgemein für die Trennung allotroper Elementmodifikationen bietet die sich in letzter Zeit stürmisch entwickelnde Wirt-Gast-Chemie mit Fullerenen als Gastmolekülen. Dies belegen unter anderem die hier besprochenen Arbeiten aus den Gruppen von Yoshida, Atwood und Shinkai.

E. C. Constable* 2359–2361

Fullerene auf dem Weg von großen zu Übermolekülen

Mit der Dispiroketal(Dispoke)- und der Cyclohexan-1,2-diacetal(CDA)-Schutzgruppe lassen sich vicinale, *trans*-diäquatoriale Diole hochselektiv neben *cis*-ständigen 1,2- und 1,3-Diolen blockieren. Insbesondere bei Monosacchariden, bei denen die selektive Blockierung einzelner Hydroxyfunktionen oft schwierig ist, können die Dispoke- und CDA-Gruppe als Ergänzung zu den klassischen Acetalschutzgruppen wie Benzyliden für 1,3-Diöle und Isopropyliden für *cis*-1,2-Diöle herangezogen werden.

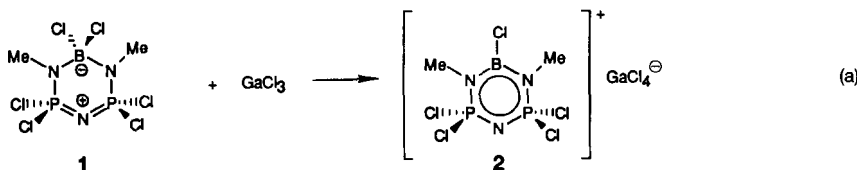


T. Ziegler* 2362–2365

Die selektive Blockierung *trans*-diäquatorialer, vicinaler Diöle; Anwendungen in der Synthese chiraler Bausteine und komplexer Zucker

ZUSCHRIFTEN

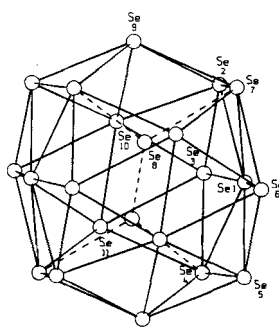
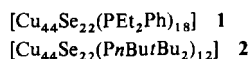
Eine Bor-Chlor-Bindung senkrecht zur Ringebene und dabei bedeutend länger als die äquatorial stehende – das ist das überraschende Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse des B,N,P-Heterocyclus **1**. Das Zwitterion **1** reagiert mit GaCl_3 unter Halogenidabspaltung zum Kation in **2**, dem ersten echten Heterocyclus mit Borazin- und Cyclophosphazen-Teilstruktur [Gl. (a)].



D. P. Gates, R. Ziembinski,
A. L. Rheingold,
B. S. Haggerty,
I. Manners* 2367–2369

Synthese und Struktur des ersten Heterocyclus mit Borazin- und Cyclophosphazen-Teilstruktur

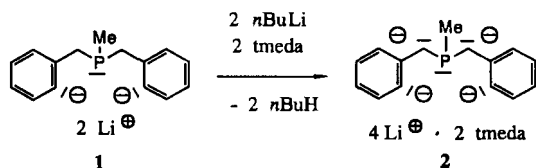
Durch Umsetzung von Kupfer(I)-acetat mit dem Selen $\text{Se}(\text{SiMe}_3)_2$ in Gegenwart tertiärer Phosphane konnten die Clusterverbindungen **1** und **2** erhalten werden. Wie die Kristallstrukturanalysen zeigen, sind die Cu-Se-Gerüste der Verbindungen Isomere, deren Strukturen sich infolge der verschiedenen Ligandenhüllen deutlich unterscheiden. Rechts ist das Se_{22} -Gerüst von **2** gezeigt.



S. Dehnen,
D. Fenske* 2369–2372

$[\text{Cu}_{44}\text{Se}_{22}(\text{PET}_2\text{Ph})_{18}]$ und
 $[\text{Cu}_{44}\text{Se}_{22}(\text{PnBu}_2\text{Bu}_2)_{12}]$: Synthese und Struktur zweier Clusterverbindungen mit isomeren Cu-Se-Gerüsten

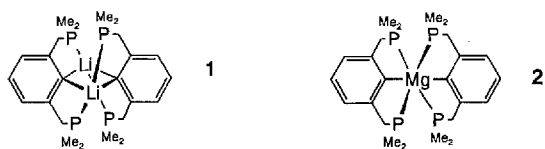
Fünf freie Elektronenpaare und vier negative Ladungen enthält das kleine Carbanion in **2**, das sich durch Dilithiierung aus **1** synthetisieren läßt. Im festen Zustand liegt **2** als Dimer vor, in dem acht Li^+ -Ionen enge Kontaktionenpaare mit den Anionen bilden. Die erste aufgeklärte Struktur einer tetralithiierten organischen Verbindung weist viele ungewöhnliche Strukturmerkmale auf.



M. Winkler, M. Lutz,
G. Müller* 2372–2374

Tetralithiiertes Dibenzyl(methyl)phosphan

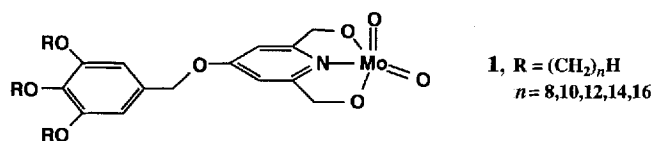
Durch vier strukturell günstige Chelat-Fünfringe stabilisiert wird der erste Phosphan-magnesium-Komplex **2**, der durch Zugabe von MgCl_2 zum neuen Dimer **1** entsteht. Die Struktur von **2** mit verzerrt oktaedrischer Koordinationssphäre bleibt auch in Lösung erhalten.



A. Pape, M. Lutz,
G. Müller* 2375–2377

Phosphan-Koordination an Magnesium:
Synthese und Struktur von Bis[*ortho,ortho'*-bis{(dimethylphosphano)methyl}phenyl]-magnesium

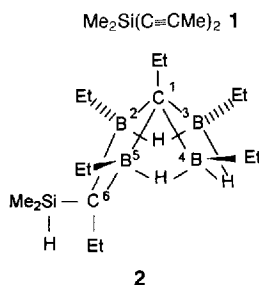
Nicht antiferroelektrisch kann das Verhalten der flüssigkristallinen Phasen von **1**, $n = 10, 12, 14, 16$, sein. Dies eröffnet einen vielversprechenden Zugang zu neuen polaren Materialien. Das antiferroelektrische Verhalten wird durch die polymere Gestalt ($\cdots \text{Mo}=\text{O} \cdots \text{Mo}=\text{O} \cdots$) der Mesophase und ihre hexagonale Symmetrie verhindert. Der Stabilitätsbereich der Mesophasen umfaßt 25–45 K, von ca. 95 bis ca. 141 °C.



A. G. Serrette,
T. M. Swager* 2378–2380

Stabilisierung polarer Überstrukturen
durch polymere Oxo-Metall-Einheiten:
columnare Flüssigkristalle aus konisch
geformten Dioxomolybdän-Komplexen

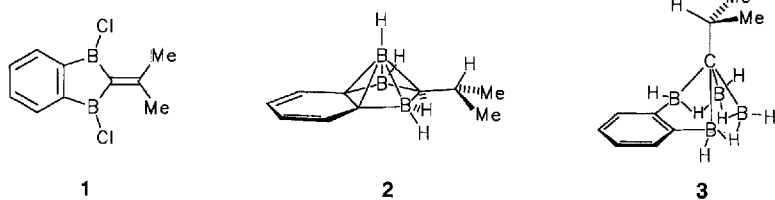
Die Kombination $\text{Si-C}_{\text{alkinyl}}$ -Spaltung/erschöpfende $\text{C}\equiv\text{C}$ -Hydroborierung in einem „Hydridbad“ ist eine neue Variante in der Chemie von Organosilanen und -boranen, die bei **1** zu zwei isomeren 1-Carba-*arachno*-pentaboranen(10) führt (**2** ist das *endo*-Isomer).



R. Köster, G. Seidel,
B. Wrackmeyer* 2380–2382

1-Carba-*arachno*-pentaborane(10) aus Dimethyldi-1-propynylsilan und Ethyldiborane(6)

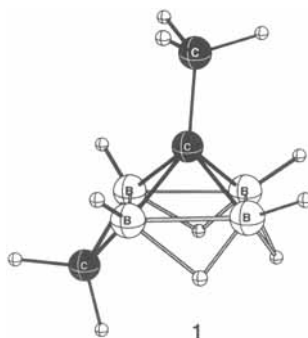
Unerwartet war das Resultat der Reaktion von **1** mit Boran. Statt des *nido*-Carborans **2** wurde das *arachno*-Carboran **3** zu mehr als 80% gebildet. Die strukturelle Charakterisierung stützt sich auf den Vergleich von experimentellen NMR-Daten mit auf ab-initio-Niveau berechneten.



B. Gangnus, H. Stock,
W. Siebert*, M. Hofmann,
P. von R. Schleyer* 2383–2384

1-Alkyl-2,5-(*ortho*-phenylen)-1-carbapentaborane(10)

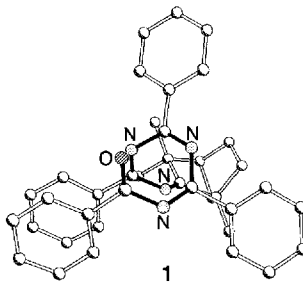
Neue Einblicke in die Spaltung einer C-C-Dreifachbindung durch das reaktive Boranintermediat $\{\text{B}_4\text{H}_8\}$ unter sehr milden Bedingungen (70 °C) eröffnet die Struktur von **1**, dem kleinsten bekannten *arachno*-Carboran. Daß **1** das in geringer Ausbeute bei der Gasphasenreaktion von B_4H_{10} mit $\text{MeC}\equiv\text{CH}$ isolierte Produkt ist, belegen Vergleiche der experimentellen Daten mit den Ergebnissen von ab-initio/IGLO/NMR-Untersuchungen. Mit $\text{EtC}\equiv\text{CH}$ und $\text{MeC}\equiv\text{CMe}$ wurden Analoga von **1** erhalten, nur die Stammverbindung 2,5- μ - CH_2 -1- CB_4H_8 war so nicht zugänglich.



M. A. Fox, R. Greatrex*,
M. Hofmann,
P. von R. Schleyer* 2384–2386

Die Strukturen von Alkylderivaten des
arachno-1- CB_4H_{10} aus der Reaktion von
 B_4H_{10} mit Alkinen

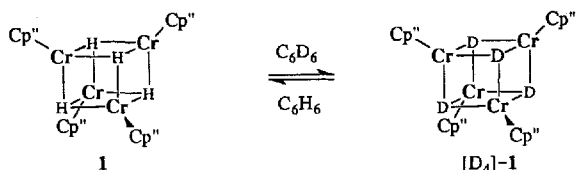
Isoelektronisch mit Polyacetylenen sind die bislang noch nicht in definierter Form untersuchten Polynitrile (Polyazapolyene). Ein 1-Oxa-3,5,7,9-tetraaza-1,3,5,7,9-decapentaen, das als Modell für längere Oligo- und Polynitrile mit definierter Kettenstruktur aufzufassen ist, wurde nun erstmals synthetisiert. Im Kristall liegen drei Isomere mit unterschiedlichen Helixstrukturen (z.B. **1**) vor. Quantenchemische Rechnungen ergaben, daß die Strukturen im Kristall – vermutlich aufgrund von Packungseffekten – nicht der energieärmsten Struktur in der Gasphase entsprechen.



M. Buhmann,
M. H. Möller, U. Rodewald,
E.-U. Würthwein* 2386–2389

Ein 1-Oxa-3,5,7,9-tetraazadecapentaen, ein Modell-Oligonitril mit Helixstruktur im kristallinen Zustand

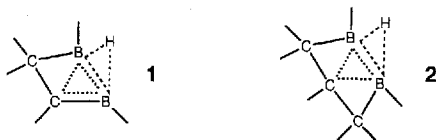
H/D-Austausch im paramagnetischen Cluster $[\{Cp''Cr(\mu_3-H)\}_4]$ **1** mit $[D_6]$ Benzol gab eine Mischung von Isotopomeren, darunter auch $[\{Cp''Cr(\mu_3-D)\}_4]$ $[D_4]$ -**1**. Das ^{13}C -NMR-Spektrum dieser Mischung zeigte ungewöhnlich große Isotopeneffekte auf die chemischen Verschiebungen (bis zu $\Delta\delta = 3$ pro H/D Austausch!), verursacht durch den Paramagnetismus des Moleküls. Der Effekt wurde genutzt, um dynamische Phänomene des Hydridoclusters zu studieren.



R. A. Heintz, T. G. Neiss,
K. H. Theopold* 2389–2391

Ungewöhnlich große Isotopeneffekte auf NMR-chemische Verschiebungen paramagnetischer metallorganischer Verbindungen

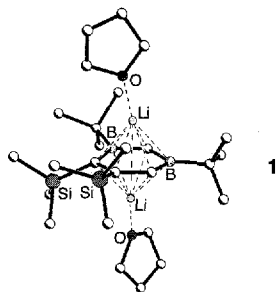
Experiment und Theorie ergeben übereinstimmend, daß Vier- und Fünfringe mit zwei benachbarten Boratomen – wie entsprechende Dreiringe – die nichtklassischen Formen **1** bzw. **2** mit B-H-B-Brücke bevorzugen, wenn der Elektronenmangel an den Boratomen nicht durch Donor-Substituenten herabgesetzt ist.



D. Steiner, C. Balzereit,
H.-J. Winkler, N. Stamatis,
M. Hofmann,
P. von R. Schleyer,
W. Massa, A. Berndt* 2391–2394

Nichtklassische 1,2-Diboretane und 1,2-Diborolane

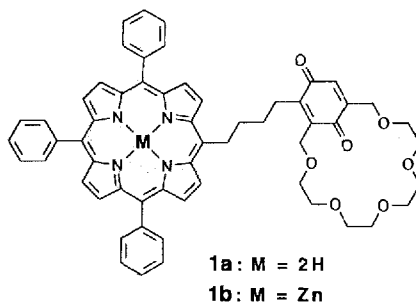
Das erste nicht durch Übergangsmetall-Ionen stabilisierte 1,3-Diboratabenzol ist **1**. Die Dilithiumverbindung entstand durch Reduktion eines Tetracarbahexaborans mit Lithium in THF. Die beiden Lithium-Ionen werden oberhalb und unterhalb der Ebene des nahezu planaren Sechsrings in einem Abstand von 170.3 bzw. 166.6 pm koordiniert (siehe Bild rechts).



C. Balzereit, H.-J. Winkler,
W. Massa, A. Berndt* 2394–2396

Ein 1,3-Diboratabenzol

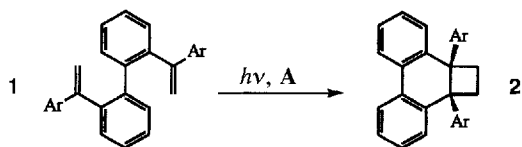
Über einen flexiblen Tetramethylen-spacer sind in **1** Porphyrin- und Chinoneinheit kovalent verknüpft. Die (photochemischen) Eigenschaften des Systems lassen sich durch unterschiedliche Beladung des Kronenetherteils oder durch Einbau des Moleküls in anisotrope Medien gezielt modifizieren.



L. Sun, J. von Gersdorff,
D. Niethammer, P. Tian,
H. Kurreck* 2396–2399

Biomimetische Modelle für das photosynthetische Reaktionszentrum: ein kovalent mit einem redoxaktiven Kronenether verknüpftes Porphyrin

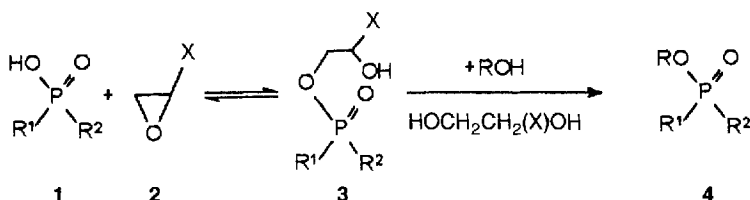
Effizient und hoch stereoselektiv gelingt die Synthese von Cyclobutaphenanthren-Derivaten **2**, welche über die klassische photochemische Route nicht zugänglich sind, durch die intramolekulare Photoelektronentransfer-induzierte Cycloisomerisierung der 2,2'-Bis(1-arylviny)-substituierten Biphenyle **1**. A = 9,10-Anthracendicarboxytril; Ar = Ph, *p*-MePh, *p*-OMePh.



O. Sadlek, K. Gollnick*,
K. Polborn,
A. G. Griesbeck* 2399–2400

Photoelektronentransfer-induzierte intramolekulare [2 + 2]-Cycloadditionen 2,2'-Bis(1-arylviny)-substituierter Biphenyle

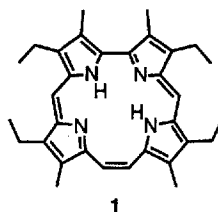
In einer Eintopfreaktion mit über 80% Ausbeute lassen sich Phosphon- und Phosphorsäure **1** ($R^1, R^2 = H/OH$ bzw. $O/H/OH$) mit Propenoxid oder Epichlorhydrin **2** ($X = CH_3$ bzw. CH_2Cl) als Kondensationsmittel mit den Alkoholen Glucose oder Thymidin (dimethoxytrityliert) zu Alkylphosphonaten bzw. -phosphaten **4** umsetzen. Die biomimetische Reaktion verläuft vermutlich über die Zwischenstufe **3**.



S. B. Tzokov,
I. T. Devedjiev,
E. K. Bratovanova,
D. D. Petkov* 2401–2402

Biomimetische Phosphonylierung und Phosphorylierung von Glycosen und Desoxynucleosiden

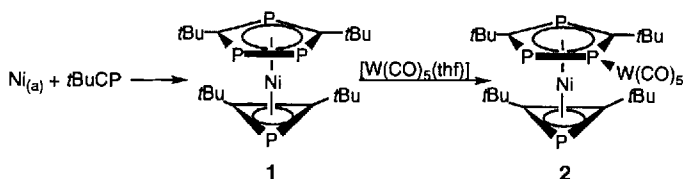
Porphyrinisomere im Aufwind. Bis zur Entdeckung des Porphycens waren Porphyrinisomere völlig unbeachtete Tetrapyrrol-Makrocyclen. Jetzt konnte ein als Corrphycen bezeichnetes neues Isomer als Tetrachyltetramethylderivat **1** in einer reduktiven Carbonylkupplung synthetisiert werden. **1** weist ein planares Ringgerüst auf und ist ein vorzüglicher Komplexbildner, obwohl die vier Stickstoffatome der N_4 -Koordinationsstelle trapezförmig angeordnet sind.



J. L. Sessler*,
E. A. Brucker,
S. J. Weghorn, M. Kisters,
M. Schäfer, J. Lex,
E. Vogel* 2402–2406

Corrphycen: ein neues Porphyrinisomer

Bei der Kokondensation von Ni-Dampf mit dem Phosphaalkin $tBuC\equiv P$ entsteht Komplex **1**, an dessen P_3C_2 -Ring $W(CO)_5$ zu **2** addiert werden kann. Das Vorliegen des ersten stabilen Phosphirenyl-Kations konnte röntgenographisch und spektroskopisch nachgewiesen werden.



A. G. Avent, F. G. N. Cloke,
K. R. Flower,
P. B. Hitchcock, J. F. Nixon*,
D. M. Vickers 2406–2408

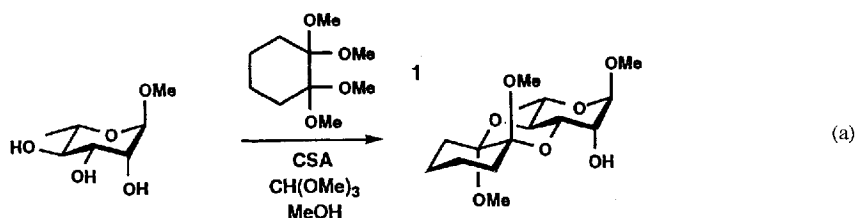
Synthese und Charakterisierung der ersten Verbindungen mit einem stabilen Phosphirenyl-Kation ... Struktur von $[Ni(\eta^3-PC_2tBu_2)(\eta^5-P_3C_2tBu_2)W(CO)_5]$

Innerhalb von Minuten lassen sich einfache Olefine, α, β -ungesättigte Ketone und Ester sowie Allylacetate und Allylbenzylether *cis*-dihydroxylieren. Die Oxidation – eine Erweiterung Sharpless'scher Methodik – gelingt in einem zweiphasigen Lösungsmittelsystem aus Ethylacetat, Acetonitril und Wasser mit 0.07 Äquiv. $RuCl_3 \cdot 3H_2O$ und 1.5 Äquiv. $NaIO_4$ bei 0 °C! Überraschend ist das geringe Ausmaß an Diolsplaltung und Ketolbildung.

T. K. M. Shing*, V. W.-F. Tai,
E. K. W. Tam 2408–2409

Eine einfache und schnelle vicinale Dihydroxylierung von Alkenen mit katalytischen Mengen Rutheniumtetraoxid

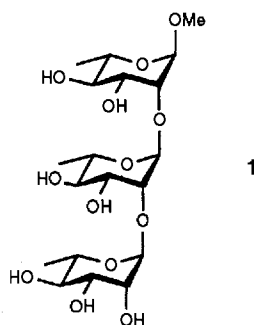
Selektives Schützen zweier diäquatorialer Hydroxygruppen in Zuckern kann leicht durch Verwendung von 1,1,2,2-Tetramethoxycyclohexan **1** erreicht werden [Gl. (a)]. Auf diese Weise geschützte Kohlenhydrate sind bei gängigen Derivatisierungen stabil, können aber unter milden Bedingungen leicht entschützt werden.



S. V. Ley*,
H. W. M. Priepe,
S. L. Warriner 2410–2412

Cyclohexan-1,2-diacetale (CDA): eine neue Schutzgruppe für vicinale Dirole in Kohlenhydraten

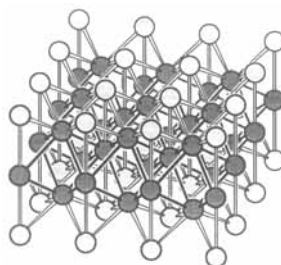
Die Reaktivität von Zuckern in Glycosylierungen kann die Cyclohexan-1,2-diacetal(CDA)-Schutzgruppe wirksam regulieren. Aus drei Monosaccharidbausteinen läßt sich das Trisaccharid **1** synthetisieren, wobei zwischen den Glycosylierungsschritten keine Umwandlung funktioneller Gruppen notwendig ist.



S. V. Ley*,
H. W. M. Priepe 2412–2414

Eintopfsynthese einer Trisaccharideinheit des gemeinen Polysaccharid-Antigens von *Streptococci* der Gruppe B unter Verwendung Cyclohexan-1,2-diacetal(CDA)-geschützter Rhamnoside

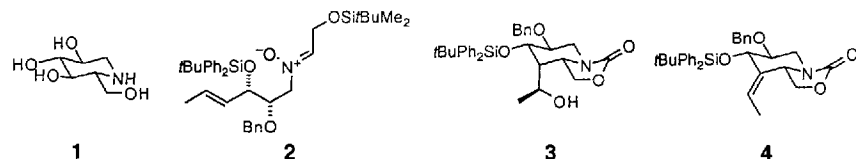
Immer noch für Überraschungen gut ist die Synthese metallreicher Verbindungen: Aus den Elementen ist das stark metallische Hf_3Te_2 zugänglich, das erste reduzierte Hafniumtellurid. Seine einfache Schichtstruktur ist formal mit der kubisch-innenzentrierten(bcc)-Struktur von Metallen verwandt und enthält drei Schichten bcc-artig angeordneter Hafniumatome, die sandwichartig zwischen Tellurdopelschichten angeordnet sind (Bild rechts; dunkle Kugeln Hf, helle Kugeln Te). Diese Schichtpakete werden durch van-der-Waals-Wechselwirkungen zusammengehalten.



R. L. Abdon,
T. Hughbanks* 2414–2416

Hf_3Te_2 : Ein neues Tellurid mit bemerkenswerter Schichtstruktur

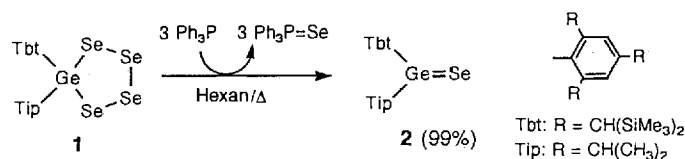
Eine intramolekulare Nitron-Cycloaddition des *N*-Alkenylnitrons **2** ist der Schlüsselschritt zur Bildung des Piperidinringes bei einer neuen, zwölfstufigen, enantioselektiven Synthese von Desoxynojirimycin **1**. Die hoch regioselektive H_2O -Eliminierung aus dem sekundären Alkohol **3** mit dem Martin-Sulfuran ergab das Alken **4**, und durch Ozonolyse und Reduktion des Ozonids mit DIBAL-H konnte der erforderliche äquatoriale Substituent kontrolliert eingeführt werden.



A. J. Rudge, I. Collins,
A. B. Holmes*,
R. Baker 2416–2418

Enantioselektive Synthese von Desoxynojirimycin

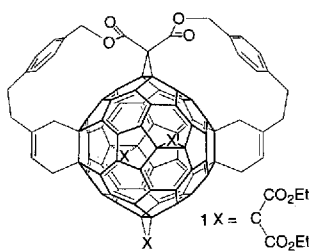
Luft- und feuchtigkeitsempfindlich, aber unter Schutzgas thermisch stabil ist das rote Diarylgermanselen **2**, das durch Deselenierung aus dem Heterocyclus **1** hergestellt wurde. Die $\text{Ge}=\text{Se}$ -Bindung wird durch die Arylsubstituenten wirkungsvoll abgeschirmt, so daß **2** im Festkörper monomer vorliegt.



T. Matsumoto, N. Tokitoh,
R. Okazaki* 2418–2420

Synthese und Struktur des ersten stabilen Germanselons

In einer Gesamtausbeute von 35% bezogen auf C_{60} wurde das Hexaaddukt **1** synthetisiert. Zuerst wurden Bis- und Trisaddukte von C_{60} durch Spacer-kontrollierte Fernfunktionalisierung regiospezifisch hergestellt. Die erneute Funktionalisierung des Trisadduktes ergab, stufenweise über ein einziges Tetraaddukt, regiospezifisch das pseudo-oktaedrische Hexaaddukt **1**. Alle im Laufe der Synthese anfallenden Fullenderivate konnten rein ohne aufwendige HPLC-Trennung isoliert werden.



L. Isaacs,
R. F. Haldimann,
F. Diederich* 2434–2437

Spacer-kontrollierte Fernfunktionalisierung von Buckminsterfullerenen: regiospezifische Bildung eines Hexaadduktes

Die unterschiedliche Orientierung des Gasts im Hohlraum eines Carceranden führt zu neuen Isomeren, „Carceromeren“, deren Struktur (siehe Titelbild) und dynamisches Verhalten mit mehreren NMR-Methoden detailliert untersucht wurden. Solche Verbindungen könnten einmal als molekulare Schalter in der Datenspeicherung Anwendung finden.

P. Timmerman, W. Verboom,
F. C. J. M. van Veggel,
J. P. M. van Duynhoven,
D. N. Reinhoudt* 2437–2440

Ein neuer Typ von Stereoisomerie bei aus Calix[4]aren-Einheiten aufgebauten Carceplexen

* Korrespondenzautor

BÜCHER

Principles of Electrochemistry · J. Koryta, J. Dvorák, L. Kavan
Electrochemistry. Principles, Methods, and Applications · C. M. A. Brett,
A. M. O. Brett

J. Heinze 2441

Amorphous Inorganic Materials and Glasses · A. Feltz

H. Reuter 2442

Autorenregister und Konkordanz A–243

Vorschau A–244

Neue Produkte A–232

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