

# ANGEWANDTE CHEMIE

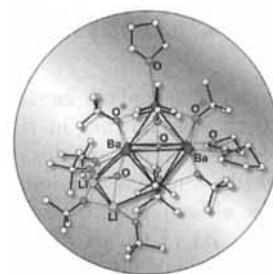
Herausgegeben  
von der Gesellschaft  
Deutscher Chemiker

1995  
107/12

Seite 1373–1500

## TITELBILD

Das Titelbild zeigt die Struktur des elffach positiv geladenen Kations  $[Ba_6Li_3O_2]^{11+}$ , in welchem ein  $Ba_6O$ -Oktaeder und ein  $Li_3Ba_3O$ -Prisman über eine gemeinsame  $Ba_3$ -Dreiecksfläche verknüpft sind, im Kristall. Nach einer Dichtefunktionalrechnung für 33 Zentren und 460 Elektronen (!) liegt ein thermodynamisch günstiges Polyionen-Aggregat mit schwach gekoppelten  $O^{2-}$ -Zentren vor. Es wird von elf *tert*-Butylalkoholat-Anionen und drei Tetrahydrofuran-Solvensmolekülen kinetisch abgeschirmt. Die lipophile Umhüllung durch die O-verankerte und weitgehend undurchdringliche Kohlenwasserstoffhaut ( $C_{56}H_{123}$ ) limitiert zugleich die Clustergröße; dies belegt die ebenfalls vorgestellte Struktur des hexameren Natrium-tetraphenylimidodiphosphates mit 24 Phenylringen in der Außenschicht. Die lipophil umhüllten Polyionen-Aggregate entstehen durch bislang nicht systematisch genutzte Selbstorganisation räumlich überfüllter Moleküle, bei denen die Größe des thermodynamisch stabilisierenden Polyionen-Kerns durch die Raumbeanspruchung seiner lipophilen Hülle vorgegeben wird. Mehr hierüber berichten H. Bock, E. Herrmann, N. Rösch und Mitarbeiter auf den Seiten 1439 und 1441 ff. Die Titelbild-Graphik wurde von R. Utermark, Hoechst AG (Frankfurt am Main), gestaltet.



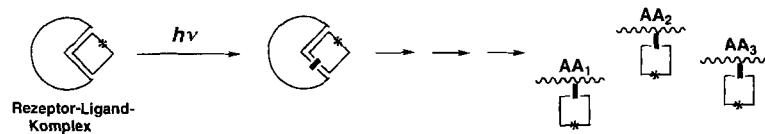
## AUFSÄTZE

Inhalt

**Ortsspezifisch und effizient** können Aminosäuren von biologischen Rezeptoren mit Ligand-Analoga markiert werden, die photochemisch reaktive Zwischenstufen bilden. So wurden die Bindungsstellen vieler Rezeptoren durch Kupplung mit (radioaktiven) Nitrenen, Carbokationen, Carbenen und angeregten Ketonen sondiert. Die markierten Aminosäuren AA werden nach Proteolyse, Reinigung und Sequenzierung identifiziert [Gl. (a)]. Die Methode eignet sich hervorragend zum Studium von Ligand-Rezeptor-Wechselwirkungen und als vorbereitender Schritt für die ortsspezifische Mutagenese.

F. Kotzyba-Hibert, I. Kapfer,  
M. Goeldner\* ..... 1391–1408

Neue Entwicklungen bei der Photoaffinitätsmarkierung



**Keine magischen Lösungsmittel**, doch vielseitig einsetzbare Verbindungen, die die Grenzen der traditionellen Chemie verschwimmen lassen, sind überkritische fluide Phasen. Der Aufwand von Reaktionen im überkritischen Bereich wird immer geringer, so daß z.B. die Soxhlet-Extraktion in der Analytik von der mit überkritischen Phasen zunehmend verdrängt wird. Die Schwingungsspektroskopie, insbesondere die IR-Spektroskopie wegen ihrer höheren Empfindlichkeit, ist bei solchen Prozessen eine wichtige Sonde zum Verfolgen der Reaktion, den -bedingungen und zur Analyse der Produkte.

M. Poliakoff\*, S. M. Howdle,  
S. G. Kazarian ..... 1409–1432

Schwingungsspektroskopie in überkritischen fluiden Phasen: von der Analytik bis zur Synthesechemie

## HIGHLIGHTS

Auf dem Papier sehr einfach, in der Realität sehr kompliziert ist die Bildung von Schwefelsäure in der Erdatmosphäre, die zum Umweltproblem des sauren Regens führt. Hier muß zuerst aus Schwefeldioxid Schwefeltrioxid entstehen, das mit Wasserdimeren zu Schwefelsäure und Wasser abreagiert. Ab-initio-Rechnungen sowie spektroskopische und kinetische Untersuchungen erbrachten neue Erkenntnisse über den Reaktionsmechanismus.

R. Steudel\* ..... 1433–1435

Schwefelsäure aus Schwefeltrioxid und Wasser – eine überraschend komplexe Reaktion

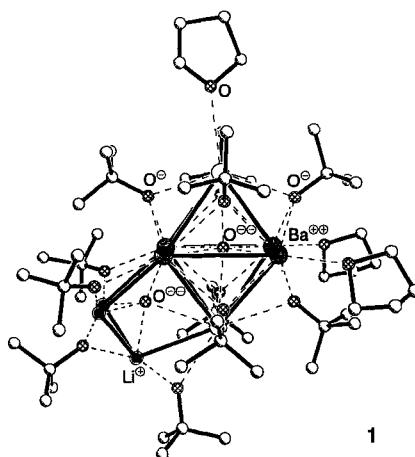
Die Base macht's! *tert*-Butoxynatrium ist geeignet, um Pd-katalysierte C-N-Kupplungen direkt ausgehend vom Amin zu ermöglichen. Dies zeigten Arbeiten von Hartwig et al. und Buchwald et al. Damit könnte künftig auf die Verwendung ökologisch bedenklicher Zinnamide in der Hetero-Heck-Reaktion verzichtet werden. Auf die weitere Verbesserung der Katalysatoren, um sie auch technisch interessant werden zu lassen, und auf die Erweiterung auf C-O-Kupplungen darf man gespannt sein.

M. Beller\* ..... 1436–1437

Die palladiumkatalysierte Aminierung von Arylhalogeniden – Katalysatoren auf neuen Wegen zu bekannten Zielen

## ZUSCHRIFTEN

Erstaunlich einfach zugänglich – durch Lösen von Barium in *t*BuOH, Zusatz von *n*BuLi und Kristallisation aus THF/Hexan – ist das Polyionen-Aggregat **1**. Der elffach positiv geladene Polyeder-Kern  $\text{Ba}_6\text{Li}_3\text{O}_2$  ist neuartig und wird von einem Kohlenwasserstoff-Ellipsoid  $\text{C}_{56}\text{H}_{123}$  umhüllt. Dichtefunktionalrechnungen für ein 33 Zentren/460 Elektronen-Modell ergaben, daß es sich tatsächlich um ein Polyionen-Aggregat handelt und schwache Wechselwirkungen zwischen den beiden Sauerstoffzentren im Polyeder auftreten. – In der zweiten Zuschrift wird ein Polyionen-Aggregat vorgestellt, dessen Kohlenwasserstoffhaut von 24 Phenylringen gebildet wird.



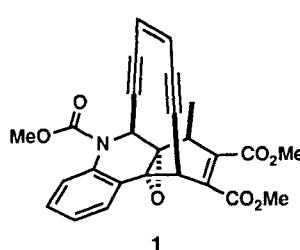
H. Bock\*, T. Hauck, C. Näther,  
N. Rösch\*, M. Staufer,  
O. D. Häberlen ..... 1439–1441

Das lipophil umhüllte Polyionen-Aggregat  $\{\text{Ba}_6\text{Li}_3\text{O}_2\}^{11+}[\text{OC}(\text{CH}_3)_3]_{11}(\text{OC}_4\text{H}_8)_3\}$ ; ein flächenverknüpftes (Oktaeder + Prismen)- $\text{Ba}_6\text{Li}_3\text{O}_2$ -Polyeder in einem Kohlenwasserstoff-Ellipsoid: Darstellung, Einkristallstrukturbestimmung und Dichtefunktionalberechnungen

H. Bock\*, H. Schödel, Z. Havlas,  
E. Herrmann\* ..... 1441–1443

Das lipophil umhüllte Polyionen-Aggregat  $\{\text{H}_{120}\text{C}_{144}\text{O}_{24}[(\text{OP})_2\text{N}^-\text{Na}^+]_6\}$ ; ein hexameres Natrium-tetraphenylimidodiphosphat mit einem  $\text{Na}_6\text{O}_{12}$ -Kern in einem Kohlenwasserstoff-Ellipsoid

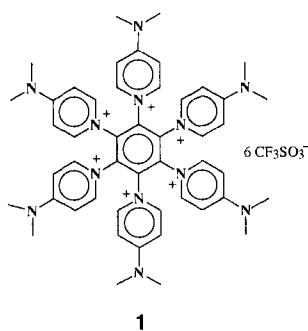
Effizient und einfach ist die hier beschriebene Synthese des Endiins **1**, einer Dynemicin-A-Modellverbindung. **1** geht die für diese Endiin-Systeme charakteristische Cycloaromatisierung ein und sollte über die beiden Estergruppen an diverse „Transportsysteme“ gebunden werden können.



T. Takahashi\*, Y. Sakamoto, H. Yamada,  
S. Usui, Y. Fukazawa ..... 1443–1446

Synthese einer Dynemicin-A-Modellverbindung und ihre Bergman-artige Cycloaromatisierung

Eine effiziente Abfangreaktion für die primären Gegenionen ermöglichte die Synthese des hexakis(oniosubstituierten Benzolderivats **1** aus Hexafluorbenzol und Dimethylaminopyridin in einer Ausbeute von 92%. Im Kristall sind zwei der Triflat-Gegenionen von **1** Tripeldecker-artig über und unter dem zentralen Benzolring angeordnet.

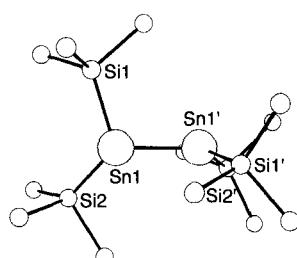


R. Weiß\*, B. Pomrehn, F. Hampel,  
W. Bauer ..... 1446–1448

Die erstmalige Realisierung einer Per-Onio-substitution im Benzolsystem: Rolle des Gegenions

Als stark verdrilltes Distannen (rechts) kristallisiert Bis(hypersilyl)zinn **1**, während es in seinen braun-violetten Lösungen wie das blaue Bis(hypersilyl)blei **2** vorwiegend als Monomer vorliegt.

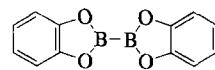
$M[Si(SiMe_3)_3]_2$  **1**, M = Sn; **2**, M = Pb



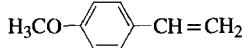
K. W. Klinkhammer\*,  
W. Schwarz ..... 1448–1451

Bis(hypersilyl)zinn und Bis(hypersilyl)blei, zwei elektronenreiche Carben-Homologe

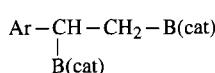
Ein elektronenreicher Phosphangoldkomplex ermöglichte erstmals die katalytische Diborierung von Alkenen. Die Umsetzung des Diborans **1** mit dem Alken **2** liefert in Gegenwart von  $[AuCl(PEt_3)]$  und Ethan-1,2-diylbis(dicyclohexylphosphan) aus-schließlich den 1,2-Bis(boronsäureester) **3**.



**1**

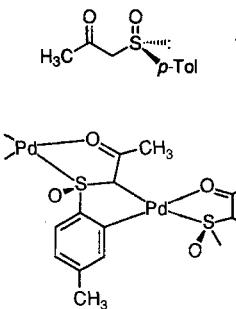


**2**



**3**

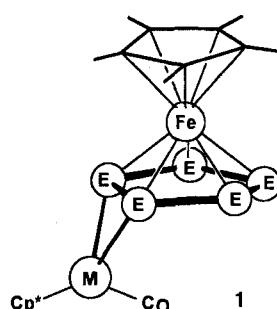
Als Trimer liegt der Palladiumkomplex, der aus  $Pd(OAc)_2$  und dem Sulfoxid **1** entsteht, vor. Rechts unten ist ein Ausschnitt der Struktur dieses enantio-mererenrein in (*R,R*)-Form gebildeten Komplexes mit zwei dativen und zwei kovalenten Bindungen zu Palladium gezeigt.



R. T. Baker\*, P. Nguyen, T. B. Marder\*,  
S. A. Westcott\* ..... 1451–1452

Die übergangsmetallkatalysierte Diborierung von Vinylarenen

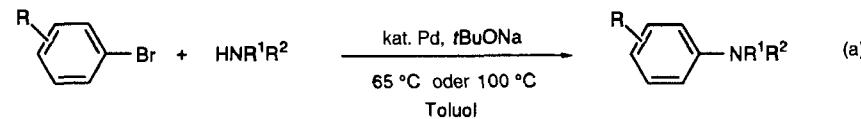
Eine ungewöhnliche zusätzliche side-on-Koordination eines Iridium- bzw. Rhodiumkomplexfragments mit 16 Valenzelektronen ist in den neuen Verbindungen **1** realisiert. **1a**, E = P, M = Ir, und **1b**, E = As, M = Rh, wurden aus den Sandwichkomplexen  $[Cp^*Fe(\eta^5-E_5)]$  hergestellt. Die Isomere von **1a** und **1b** mit terminaler  $\eta^1$ -Koordination des Metallkomplexfragments sind ebenfalls erhalten worden.



J. L. García-Ruano\*, A. M. González,  
I. López-Solera, J. R. Masaguer,  
C. Navarro-Ranninger\*, P. R. Raithby,  
J. H. Rodríguez ..... 1452–1454

Enantiomerenreine Palladacylen aus  $\beta$ -Ketosulfoxiden

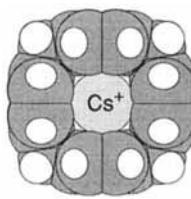
Ein breites Substratspektrum weist die Pd-katalysierte Arylaminierung von Arylbromiden auf [Gl. (a)]. Diese neue C-N-Verknüpfungsmethode zeichnet sich dadurch aus, daß sie experimentell einfach durchzuführen ist und auf die sonst üblichen Sn- oder B-Reagentien verzichtet werden kann.



A. S. Guram, R. A. Rennels,  
S. L. Buchwald\* ..... 1456–1459

Eine einfache katalytische Methode zur Synthese von Arylaminen aus Arylbromiden

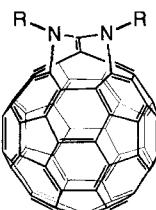
**Cs<sup>+</sup> passt genau in den Hohlraum von [1.1.1.1]Paracyclophan 1, so daß ein stabiler, in der Gasphase massenspektrometrisch nachweisbarer [1·Cs]<sup>+</sup>-Komplex entsteht (Kalottenmodell rechts). Dabei wechselwirkt das Cs<sup>+</sup>-Ion gleichzeitig mit allen vier Arenringen. Das etwas kleinere Rb<sup>+</sup>-Ion bildet ebenfalls einen stabilen Komplex mit 1, doch Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> und K<sup>+</sup> sind für den Hohlraum von 1 zu klein.**



F. Inokuchi, Y. Miyahara, T. Inazu,  
S. Shinkai\* ..... 1459–1462

Selektive Erkennung von Alkalimetall-Kationen durch  $\pi$ -basische, molekulare Hohlräume und einfacher massenspektrometrischer Nachweis von Kation-Aren-Komplexen

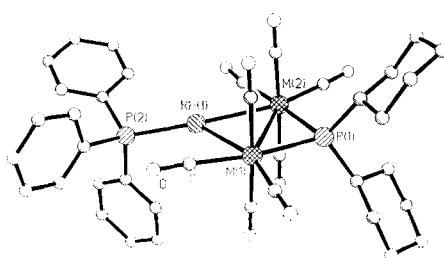
**Fullerene mit vergrößerten Öffnungen** sind die durch zweifache Addition von Aziden an C<sub>60</sub> erstaunlich regioselektiv zugänglichen Diazafulleroide wie **1**. Das  $\pi$ -Elektronensystem von C<sub>60</sub> bleibt dabei auch nach Spaltung der beiden 5-6-Bindungen und Einführung der Iminobrücke intakt. Verbindung **1** weist drei Siebenringe und einen Elfring auf, was für die schonende Synthese von endohedralen Fullerenen genutzt werden könnte.



T. Grösser, M. Prato\*, V. Lucchini\*,  
A. Hirsch\*, F. Wudl\* ..... 1462–1464

Ringexpansion des Fullerengerüsts durch hochregioselektive Bildung von Diazafuleroiden

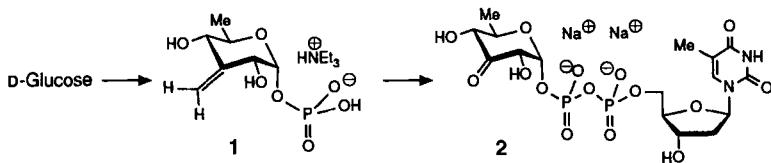
**Nur 12 Valenzelektronen** weist das Rh<sup>I</sup>-Atom in den *cyclo*-M<sub>3</sub>-Cluster-Titelverbindungen formal auf. Dieser Elektronenmangel wird durch  $\pi$ -Elektronendelokalisierung im M<sup>1</sup>-Rh-M<sup>2</sup>-Dreiring kompensiert und die ungewöhnliche dreifache Koordination des d<sup>8</sup>-Rh-Atoms so stabilisiert (siehe Bild rechts). Die Synthese der Cluster gelingt in guten Ausbeuten aus [Rh(CO)(PPh<sub>3</sub>)Cl] und PPh<sub>4</sub>[M<sup>1</sup>M<sup>2</sup>{ $\mu$ -P(C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>}](CO)<sub>8</sub>].



H.-G. Beckers, U. Flörke,  
H.-J. Haupt\* ..... 1464–1466

Erste Cluster mit im Festkörper Y-förmig dreifach koordinierten Rh<sup>I</sup>-Atomen:  
[M<sup>1</sup>M<sup>2</sup>{ $\mu$ -P(C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>}](CO)<sub>8</sub>Rh(PPh<sub>3</sub>)  
(M<sup>1</sup>, M<sup>2</sup> = Mn, Re)

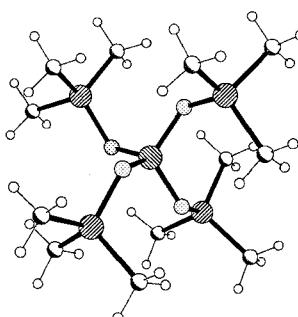
**Ein Kunstgriff** ermöglichte die erste Synthese eines labilen dNDP-3-Ketozuckers, der Titelverbindung **2**: D-Glucose wird zum Methylenphosphat **1** umgesetzt, das via Ozonolyse und Anknüpfung von Thymidinmonophosphat mit der Morpholidatmethode zu **2** reagiert. **2** ist nach jetziger Erkenntnis eine wichtige Zwischenstufe der Biosynthese von Didesoxy-, Tridesoxy-, Aminodesoxy- und verzweigten Zuckern.



T. Müller,  
R. R. Schmidt\* ..... 1467–1468

Thymidindiphospho-6-desoxy- $\alpha$ -D-ribo-3-hexulose – Synthese einer zentralen Zwischenstufe der Biosynthese von Di- und Tri-desoxyzuckern

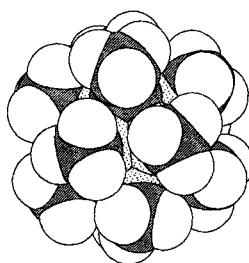
**Durch Ladungsanziehung in Richtung auf Doppelbindungen hin verstärkt** sind die polaren kovalenten Einfachbindungen im Kation des Phosphaniminato-Komplexes [S(NPMe<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub>, der aus S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und dem Phosphanimin Me<sub>3</sub>SiNPMe<sub>3</sub> in Acetonitril entsteht (Bild rechts). Dies ist in Einklang mit den Ergebnissen von ab-initio-Rechnungen.



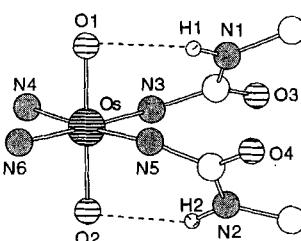
H. Folkerts, W. Hiller, M. Herker,  
S. F. Vyboishchikov, G. Frenking,  
K. Dehnicke\* ..... 1469–1470

S(NPMe<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>2+</sup> – erste Strukturbestimmung an einem Dikation des sechswertigen Schwefels

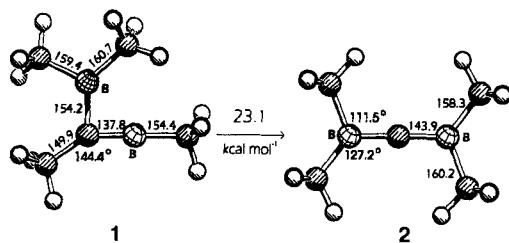
**Vollständig B-methylierten** lassen sich 1,12-Dicarba-*clos*-dodecaboran(12)-Derivate, die an einem oder beiden Kohlenstoffatomen substituiert sind, durch elektrophile Substitution unter drastischen Bedingungen. Dabei entstehen in hohen Ausbeuten starre „Kohlenwasserstoffbälle“ wie die Titelverbindung (Kalottenmodell rechts), die zwölf Methylgruppen aufweist, die ikosaedrisch auf einem Carboran-Gerüst angeordnet sind.



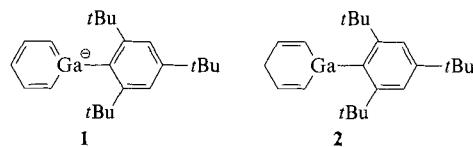
**Tetraamidatoliganden mit zwei Harnstoffgruppen als Seitenarmen** sind das Mittel der Wahl, um das Kation  $\text{OsO}_2^{+}$  zu koordinieren: In den entsprechenden 1:1-Komplexen sorgen vier starke Bindungen zwischen Metall und Stickstoffdonor sowie zwei zusätzliche Wasserstoffbrücken zwischen je einem Oxo-liganden und einer  $\text{RNH-CO}$ -Einheit für Stabilität. Rechts ist die erste Koordinationssphäre eines entsprechenden Osmiumkomplexes gezeigt.



**Trotz drei benachbarter Elektronenmangelzentren** sind Diborylcarbene nicht so energiereich, daß sie thermisch nicht leicht erreichbar wären. Das zeigen niedrige Aktivierungsenthalpien (ca. 22–23 kcal mol<sup>-1</sup>) doppelter 1,2-Umlagerungen von Borylmethylenboranen, bei denen Alkylgruppen von Kohlenstoff- zu Bor- und Arylgruppen von Bor- zu Kohlenstoffatomen wandern. Ab-initio-Rechnungen ergaben, daß Tetramethyldiborylcarbene **2** nur 23.1 kcal mol<sup>-1</sup> energiereicher ist als Tetramethylborylmethylenboran **1**.



**Durch Deprotonierung der korrespondierenden Säure **2**** wurde das erste Gallatabenzol **1** synthetisiert. Die Acidität von **2** und die tiefeldverschobenen Signale der Ringprotonen von **1** im Vergleich zu denen von Cyclohexadienid deuten darauf hin, daß **1** aromatischen Charakter aufweist. Der Heterocyclus von **1** kann als Ligand fungieren; er wurde an ein  $\text{Mn}(\text{CO})_3$ -Komplexfragment koordiniert.



**Die Einschiebung von Titanocen**, hergestellt aus dem entsprechenden Dicarbonylkomplex, in S-S-Bindungen von  $\text{S}_7\text{NH}$  und  $\text{S}_7\text{NMe}$  liefert die Komplexe **1** bzw. **2**, die sich als Ausgangsverbindungen für große SN-Ringe eignen. Wird **2** mit  $\text{SCl}_2$  oder  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  umgesetzt, so bilden sich die Imide  $\text{S}_8\text{NMe}$  bzw.  $\text{S}_9\text{NMe}$ .



W. Jiang, C. B. Knobler, M. D. Mortimer, M. F. Hawthorne\* ..... 1470–1473

Ein getarntes ikosaedrisches Carboran: Dodecamethyl-1,12-dicarba-*clos*-dodecaboran(12) und verwandte Verbindungen

A. S. Borovik, J. Du Bois, K. N. Raymond\* ..... 1473–1476

Rezeptoren für Oxometall-Kationen: Koordination an das Dioxoosmium(vi)-Kation über verschiedenartige bindende Wechselwirkungen

M. Menzel, H.-J. Winkler, T. Ablealom, D. Steiner, S. Fau, G. Frenking, W. Massa, A. Berndt\* ..... 1476–1479

Diborylcarbene als reaktive Zwischenstufen doppelter 1,2-Umlagerungen mit niedrigen Aktivierungsenthalpien

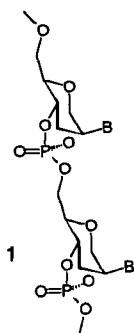
A. J. Ashe III\*, S. Al-Ahmad, J. W. Kampf ..... 1479–1481

Aromatische Galliumheterocyclen: die Synthese des ersten Gallatabenzols

K. Bergemann, M. Kustos, P. Krüger, R. Steudel\* ..... 1481–1483

$\text{S}_7\text{NH}$  und  $\text{S}_7\text{NCH}_3$  als neue Chelatliganden in  $[(\eta^5\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}]$ -Komplexen – Synthese mittelgroßer Schwefel-Stickstoff-Ringe durch Ligandentransfer

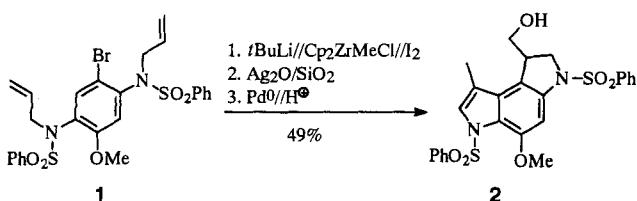
Sowohl mit natürlichen Oligoribonucleotiden als auch mit Oligodesoxynucleotiden hybridisieren Hexit-Nucleinsäuren (HNA) 1, die aus 1,5-Anhydrohexit-Nucleosidanologa aufgebaut und durch Phosphatgruppen miteinander verbunden sind, sequenzspezifisch. Aufgrund der stark erhöhten Duplexstabilität sollten diese Verbindungen als potentielle Antisense-Wirkstoffe weiter untersucht werden.



A. Van Aerschot\*, I. Verheggen,  
C. Hendrix, P. Herdewijn ..... 1483–1485

1,5-Anhydrohexit-Nucleinsäuren, neue potentielle Antisense-Wirkstoffe

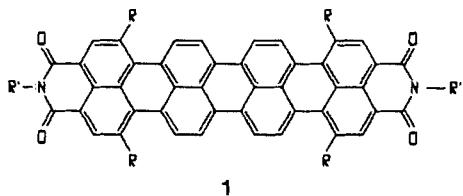
In nur drei Stufen kann das Pyrroloindolingerüst von 2 der pharmakophoren Gruppe des hochpotenten Cytostaticums CC-1065 aufgebaut werden. Dies wird durch aufeinanderfolgende, mit  $[Cp_2Zr(Me)Cl]/I_2$  initiierte und  $Pd^0$ -katalysierte Cyclisierungen des einfach zugänglichen Bis(allylamino)brombenzols 1 erreicht.



L. F. Tietze\*, W. Buhr ..... 1485–1487

Effiziente Totalsynthese der pharmakophoren Gruppe des Antitumorantibiotikums CC-1065 durch kombinierte mit einem Zirconocen- und Palladium-Komplex initiierte Cyclisierungen

Auf dem Weg zu tieffarbigen Chromophoren wurden Quaterrylen-tetracarbonsäurediimide 1 hergestellt, die sowohl als Pigment als auch als gut löslicher Farbstoff dienen können. Die sehr langwellig absorbierenden Polycyclen 1 sind bemerkenswert stabil. R = H, R' =  $C_{12}H_{25}$ ; R =  $OC_6H_4-p-tBu$ , R' =  $o,o'-iPr_2C_6H_3$ .



H. Quante, K. Müllen\* ..... 1487–1489

Quaterrylen-tetracarbonsäurediimide

\* Korrespondenzautor

## BÜCHER

**Organische Chemie**, 2. Aufl. · A. Streitwieser, C. H. Heathcock, E. M. Kosower

M. Kleban, V. Jäger ..... 1491

**The Organic Chemistry of Aliphatic Nitrogen Compounds** · B. R. Brown

E.-U. Würthwein ..... 1492

**Destruction of Hazardous Chemicals in the Laboratory**, 2. Aufl. · G. Lunn,  
E. B. Sansone

A. Merz ..... 1493

**Free Atoms, Clusters, and Nanoscale Particles** · K. L. Klabunde

J. J. Schneider ..... 1493

**Neue Bücher**

1495

**Autorenregister und Konkordanz** 1497

**Stichwortregister** 1496

**Vorschau** 1498

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