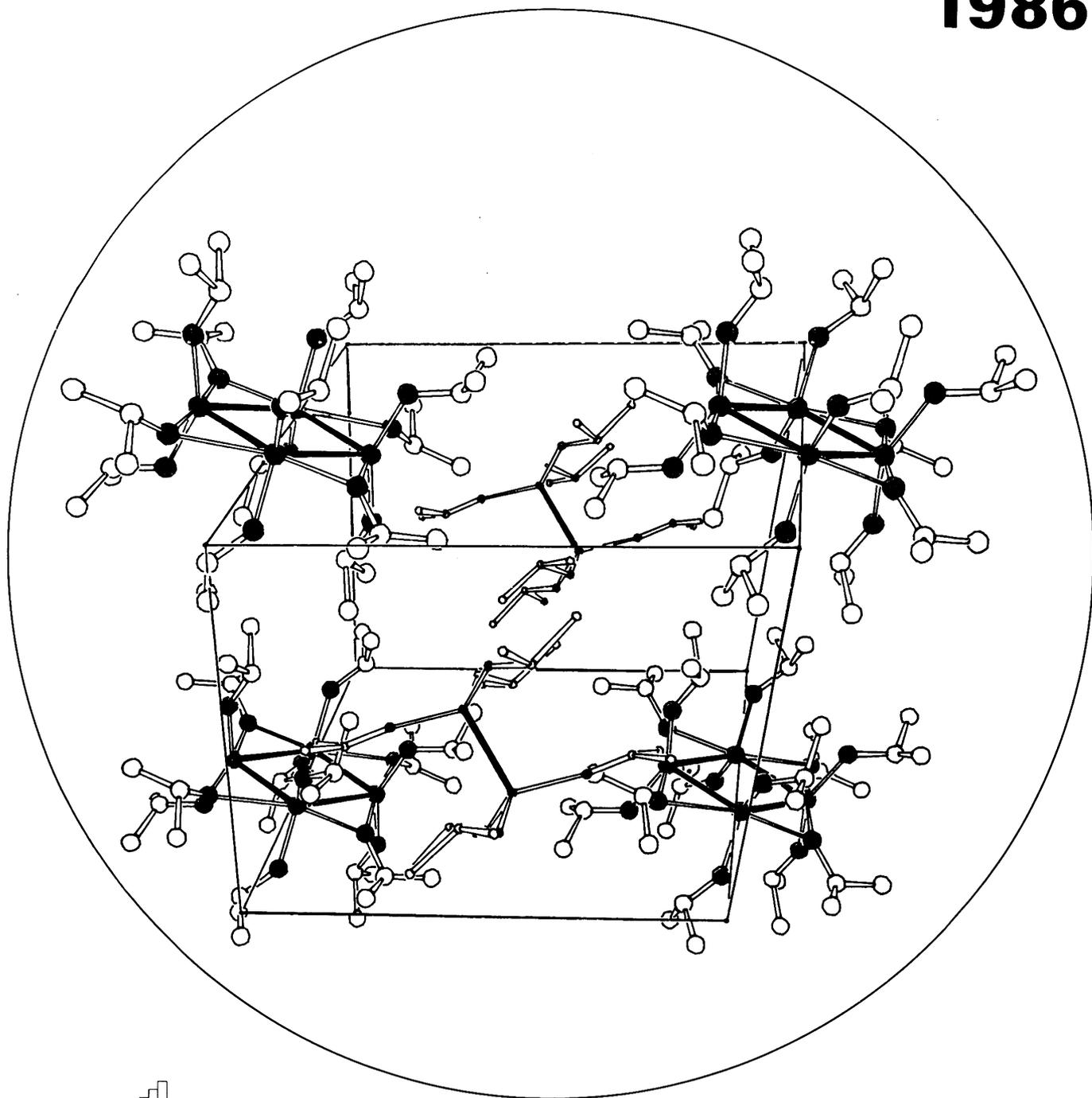


# ANGEWANDTE

# CHEMIE

Herausgegeben  
von der Gesellschaft  
Deutscher Chemiker

**98/11**  
**1986**

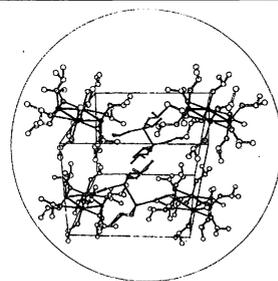


# ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben  
von der Gesellschaft  
Deutscher Chemiker

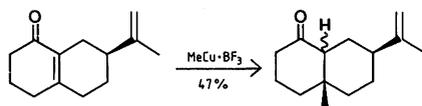
98 (1986) 11

Die Titelseite zeigt, wie die schwarzen Kristalle der Zusammensetzung  $[W(OiPr)_3]$  (Elementaranalyse) aufgebaut sind: Sie bestehen aus dem  $W \equiv W$ -Komplex  $[W_2(OiPr)_6]$  und dessen Dimer  $[W_4(OiPr)_{12}]$  im Verhältnis 1:1 (grün: W, rot: O, WW-Bindungen: schwarz). Die Kristalle werden aus einer Lösung von  $[W_2(OtBu)_6]$  durch Zugabe von sechs Äquivalenten Isopropylalkohol erhalten.  $^1H$ -NMR-Befunde legen ein Gleichgewicht zwischen Monomer und Dimer nahe. Mehr über diese formale Cycloaddition zweier  $W \equiv W$ -Einheiten zu einem „ $W_4$ -Cyclobutadien“ berichten *M. H. Chisholm et al.* auf Seite 1021 ff.



## Aufsätze

Wider Erwarten stabil bei tiefer Temperatur und als Reagens erstaunlich nützlich ist die Kombination der starken Nucleophile  $RCu$  mit starken Elektrophilen wie  $BF_3$  und  $AlCl_3$ . Verbindungen vom Typ  $RCu \cdot BF_3$  gehen eine Fülle bemerkenswert selektiver Reaktionen ein. Als Beispiel ist unten eine (mit  $Me_2CuLi$  nicht durchführbare) 1,4-Addition skizziert.



Y. Yamamoto\*

*Angew. Chem.* 98 (1986) 945...957

Selektive Synthesen mit Organokupfer-Verbindungen und verwandten Spezies in Anwesenheit von Lewis-Säuren [Neue synthetische Methoden (61)]

Auf weitestgehende Wasserfreiheit, teure Lösungsmittel und gefährliche Basen kann oftmals verzichtet werden, wenn klassische Verfahren durch Phasentransfer-Prozesse ersetzt werden, die mit wäßrigen Lösungen von  $NaOH$  oder  $KOH$  arbeiten (PTC/OH-Prozesse). Entscheidend ist der Katalysator: Bewährt haben sich vor allem quartäre Ammonium- und Phosphonium-Ionen, aber auch Kronenether, Cryptate und offenkettige Polyether. Wenn auch die Mechanismen im Detail noch umstritten sind, können doch schon wertvolle Anregungen für die Optimierung von PTC/OH-Prozessen gegeben werden.

M. Rabinovitz\*, Y. Cohen, M. Halpern

*Angew. Chem.* 98 (1986) 958...968

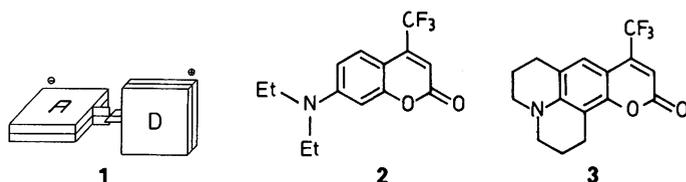
Durch Hydroxid-Ionen ausgelöste Reaktionen unter Phasentransfer-Katalyse: Mechanismus und Anwendungen [Neue synthetische Methoden (62)]

Wenn ein dichromophores Molekül nach Anregung bevorzugt einen verdrillten Zustand mit intramolekularer Ladungsübertragung (TICT-Zustand) 1 einnimmt, können starke anomale Fluoreszenz oder auch eine sehr effiziente Fluoreszenzlöschung die Folgen sein. Mit dem Konzept des TICT-Zustands läßt sich daher erklären, warum die Fluoreszenzquantenausbeute z. B. bei 3 (keine Verdrillung zum fluoreszenzlöschenden TICT-Zustand möglich) erheblich größer ist als bei 2.

W. Rettig\*

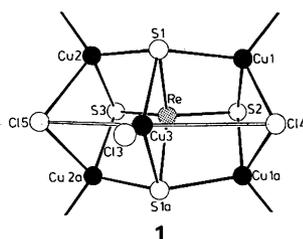
*Angew. Chem.* 98 (1986) 969...986

Ladungstrennung in angeregten Zuständen entkoppelter Systeme - TICT-Verbindungen und Implikationen für die Entwicklung neuer Laserfarbstoffe sowie für den Primärprozeß von Sehvorgang und Photosynthese



## Zuschriften

Die erste Koordinationsverbindung des  $\text{ReS}_4^{3-}$ -Ions, die Titelverbindung **1**, überrascht durch ihre Struktur: Ein Gebilde aus zwei flächenverknüpften (verzerrten) Würfeln – ein „Doppelcuban“ – war bisher nicht bekannt. **1** entsteht als  $[\text{PPh}_4]_2[\text{NET}_4]$ -Salz. In der Struktur rechts sind vier Cl-Liganden nur durch Striche angedeutet.



A. Müller\*, E. Krickemeyer, H. Bögge

*Angew. Chem.* 98 (1986) **987**

$[\text{Cl}_7\text{Cu}_5(\text{ReS}_4)]^{3-}$ , ein sechskerniges Komplexanion mit doppelcubanartiger Struktur

**1** als Modellverbindung für Naturstoffe, die an einem asymmetrischen C-Atom eine OH-Gruppe tragen, wurde mit  $\text{PbO}_2$  zum paramagnetischen Phenoxylradikal **2** oxidiert. Nach Zugabe eines chiralen Amins traten im ENDOR-Spektrum zwei Signale im Verhältnis 1:1 für das H-Atom am asymmetrischen C-Atom auf. Sie werden den beiden Enantiomeren (*R*)-**2** und (*S*)-**2** zugeordnet.



H. B. Stegmann\*, H. Wendel,  
H. Dao-Ba, P. Schuler, K. Scheffler

*Angew. Chem.* 98 (1986) **988**...993

Erkennung der Chiralität durch ENDOR-Spektroskopie

**Bildung und Zerfall der kurzlebigen Spezies  $\text{Os}(\text{CO})_4 \cdot \text{Benzol}$**  in Benzol lassen sich bestens mit den im Titel angegebenen Methoden studieren. Die Erzeugung von  $\text{Os}(\text{CO})_4 \cdot \text{Benzol}$  gelingt durch Blitzphotolyse von  $\text{Os}(\text{CO})_5$  in Benzol. Für den Zerfall wird aufgrund kinetischer Befunde ein dissoziativer Mechanismus mit reversibler Abspaltung von Benzol vorgeschlagen.  $\text{Os}(\text{CO})_4$  wird anschließend durch CO unter Rückbildung von  $\text{Os}(\text{CO})_5$  oder durch  $\text{Os}(\text{CO})_5$  unter Bildung von  $\text{Os}_2(\text{CO})_9$  abgefangen. – Das CO-Streckschwingungsmuster von  $\text{Os}(\text{CO})_4 \cdot \text{Benzol}$  ist in Einklang mit einer  $\text{C}_{2v}$ -Struktur der  $\text{Os}(\text{CO})_4$ -Einheit.

S. P. Church, F.-W. Grevels\*,  
G.-Y. Kiel, W. A. Kiel, J. Takats,  
K. Schaffner

*Angew. Chem.* 98 (1986) **993**...994

Blitzphotolyse von  $\text{Os}(\text{CO})_5$  in Benzollösung: Nachweis von  $\text{Os}(\text{CO})_4 \cdot \text{Benzol}$  durch schnelle zeitaufgelöste IR-Spektroskopie

Als ionisches Chlorylperchlorat,  $\text{ClO}_2^+ \text{ClO}_3^-$ , liegt  $\text{Cl}_2\text{O}_6$  im Kristall vor. Dies ist angesichts des chemischen Verhaltens von  $\text{Cl}_2\text{O}_6$  – es wird als Perchlorat-„Lieferant“ zur Darstellung wasserfreier Perchlorate verwendet – nicht überraschend, war aber nach den Ergebnissen früherer Strukturuntersuchungen nicht zu erwarten. Der Cl-O-Abstand im  $\text{ClO}_2^+$ -Ion ist mit ca. 141 pm deutlich kürzer als der im neutralen  $\text{ClO}_2$  in der Gasphase. Jedes Kation ist mit zwei Anionen (und umgekehrt) zu polymeren Verbänden verknüpft.

K. M. Tobias, M. Jansen\*

*Angew. Chem.* 98 (1986) **994**...995

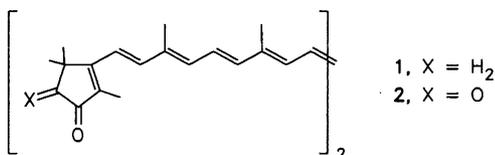
Struktur von  $\text{Cl}_2\text{O}_6$  im Kristall

Das rote Dinorcanthaxanthin **1** wird bei der Oxidation zu Violerythrin **2** blau. Daß diese geringfügige Modifizierung eines Carotinoids eine  $\lambda_{\text{max}}$ -Verschiebung von etwa 100 nm bewirkt, war lange nicht erklärbar. Studien an Mini-Violerythrin – Modellverbindungen mit verkürzten Polyenkettens – ergaben, daß der Effekt hauptsächlich auf der Absenkung des  $\pi^*$ -LUMO-Niveaus beruht.

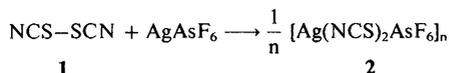
M. Kummer, G. Martin, H.-D. Martin\*

*Angew. Chem.* 98 (1986) **995**...998

Mini-Violerythrine: Warum können  $\text{C}_{38}$ -Carotinoide blau sein?



Ein fadenförmiges Polymer mit der Einheit  $\cdots - \text{Ag} - \text{N} - \text{C} - \text{S} - \text{S} - \text{C} - \text{N} - \cdots$  ist das Kation der Titelverbindung **2**, die sich aus **1** und  $\text{AgAsF}_6$  bildet. Die Anionen sind im Kristall ungeordnet. **2** ist der erste Übergangsmetallkomplex mit **1** als Ligand.

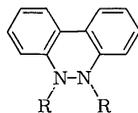


H. W. Roesky\*, J. Schimkowiak,  
K. Meyer-Bäse, P. G. Jones

*Angew. Chem.* 98 (1986) **998**

$[\text{Ag}(\text{NCS})_2\text{AsF}_6]_n$  – ein Metallkomplex mit Dithiocyan als Ligand

Konformationsänderungen als Ursache ungewöhnlicher Cyclovoltammogramme ließen sich bei **1a** und **1b** erkennen. **1a** und **1b** zeigen bei tiefer Temperatur formal einen Zweielektronentransfer; bei **1a** wird der seltene „crossing“-Effekt beobachtet. Alle anderen Methoden zur Konformationsanalyse versagten in diesem Fall.



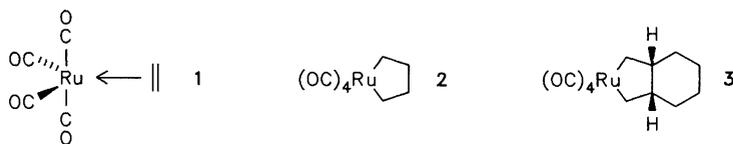
**1a**, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>  
**1b**, R = CH<sub>3</sub>

M. Dietrich, J. Heinze\*,  
H. Fischer, F. A. Neugebauer\*

*Angew. Chem.* 98 (1986) **999**...1000

Unerwarteter „Zweielektronenübergang“ bei cyclischen Hydrazinen – eine voltammetrische Analyse

Die einkernigen Carbonylruthenium-Komplexe **1-3** lassen sich durch „nucleophile Eliminierungs-Cycloaddition“ synthetisieren. Bei Einwirkung von CO oder PPh<sub>3</sub> auf Tetracarbonylruthenacyclopentan **2** bei 60°C entsteht Cyclopentanon. Ohne CO-Atmosphäre zersetzt sich **2** schon ab -20°C unter Bildung von 1,3-Butadien sowie *trans*- und *cis*-2-Buten im Molverhältnis 3:3:1.

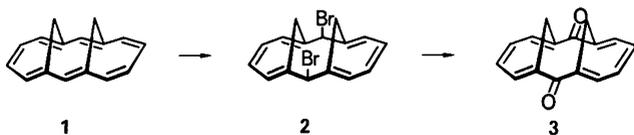


E. Lindner\*, R.-M. Jansen, H. A. Mayer

*Angew. Chem.* 98 (1986) **1000**...1001

Ein einfacher Weg zu Ruthenacycloalkanen

Die mit überraschender Regio- und Stereoselektivität verlaufende Bromierung von *syn*-Bismethano[14]annulen **1** läßt sich mit ausgeprägten  $\pi/\sigma$ -Wechselwirkungen in **1** erklären. Mit 90% Ausbeute entsteht nur das 7,14-Dibromderivat **2**, das sich via Solvolyse und Oxidation in das *syn*-Bishomoanthrachinon **3** überführen läßt. Dieser potentielle Baustein für „Bishomoanthrachinon-Farbstoffe“ entspricht hinsichtlich chinoider Eigenschaften eher Anthrachinon als *p*-Benzochinon. Beim *anti*-Isomer von **3** tritt der Chinon-Charakter aus sterischen Gründen weiter zurück.

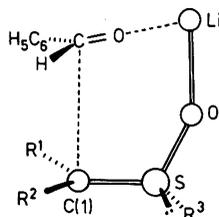


E. Vogel\*, S. Böhm, A. Hedwig,  
B. O. Hergarten, J. Lex, J. Uschmann,  
R. Gleiter\*

*Angew. Chem.* 98 (1986) **1001**...1004

*syn*- und *anti*-Bishomoanthrachinon

Die erste Röntgen-Strukturanalyse eines lithiierten Sulfoxids ergab, daß das benzyli-sche C-Atom in  $[\text{Ph}\dot{\text{C}}(\text{Me})-\dot{\text{S}}(\text{O})\text{Ph}]\text{Li}$  nicht planar koordiniert ist und keinerlei Wechselwirkung zwischen diesem C-Atom und dem Li-Atom existiert. Das Salz liegt im Kristall als Dimer mit zentraler  $\text{Li}_2\text{O}_2$ -Einheit vor. Für die Diastereoseitendifferenzierung bei der Umsetzung von  $\alpha$ -Sulfinyl-„Carbanionen“ mit Elektrophilen wie Benzaldehyd läßt sich ein neues Modell (rechts) formulieren.

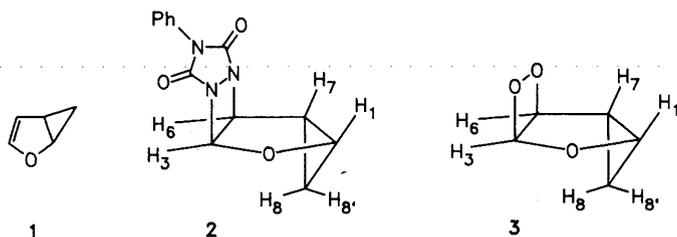


M. Marsch, W. Massa, K. Harms,  
G. Baum, G. Boche\*

*Angew. Chem.* 98 (1986) **1004**...1005

$[\alpha$ -(Phenylsulfinyl)- $\alpha$ -methylbenzyl-lithium-Tetramethylethylendiamin]<sub>2</sub>: Kristallstruktur eines  $\alpha$ -Sulfinyl-„Carbanions“

**Keine Konkurrenz zwischen  $[\pi 2 + \pi 2]$ - und  $[(\sigma 2 + \pi 2) + \pi 2]$ -Cycloaddition, sondern ausschließlich die erstgenannte Reaktion wird bei Umsetzungen von Homofuran **1** beobachtet. Es bildet mit dem Triazoldion bzw.  $^1\text{O}_2$  die Produkte **2** bzw. **3**, wahrscheinlich über zwitterionische Zwischenstufen.**

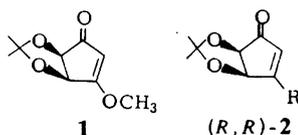


W. Adam\*, A. Griesbeck,  
F.-G. Klärner, D. Schröer

*Angew. Chem.* 98 (1986) **1006**...1007

$[\pi 2 + \pi 2]$ -Cycloadditionen von 4-Phenyl-4H-1,2,4-triazol-3,5-dion und Singulett-Sauerstoff an Homofuran

**Zwei enantiomere Fünfring-Bausteine aus dem gleichen Edukt:** Das gelingt durch Umsetzung von **1** mit zwei unterschiedlich nucleophilen Reagentien. 1,4-Addition von  $\text{R}_2\text{CuLi}$  an **1** und MeOH-Abspaltung ergeben (*R,R*)-**2**; 1,2-Addition von  $\text{RM}$  an **1**, Allyllagerung und MeOH-Abspaltung führen zum Spiegelbild (*S,S*)-**2**.

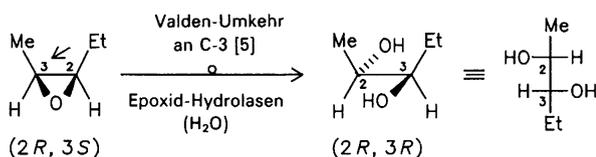


H. J. Bestmann\*, T. Moenius

*Angew. Chem.* 98 (1986) **1007**...1008

Optisch aktive Cyclopentandiol-Synthesebausteine aus Weinsäure

**Die Biotransformation einfacher xenobiotischer Oxirane mit Rattenleberenzymen hat überraschende Resultate:** Epoxid-Hydrolasen und Glutathion-S-Transferasen wandeln bevorzugt in das jeweils andere Enantiomer um! Beim Paradebeispiel *cis*-2-Ethyl-3-methyloxiran sind dies die (*2R,3S*)- bzw. die (*2S,3R*)-Form.



D. Wistuba, V. Schurig\*

*Angew. Chem.* 98 (1986) **1008**...1011

Komplementarität der durch Epoxid-Hydrolasen und Glutathion-S-Transferasen katalysierten kinetischen Racematspaltung einfacher aliphatischer Oxirane – vollständige regio- und enantioselective Hydrolyse von *cis*-2-Ethyl-3-methyloxiran

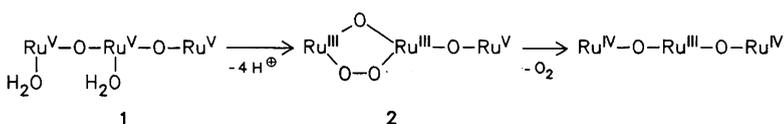
**Die bemerkenswerte neue Verbindung  $\text{NaNb}_3\text{O}_5\text{F}$  entsteht beim Tempern von  $\text{NaF}$ ,  $\text{Nb}$ -Pulver und  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .** Nach der Röntgen-Strukturanalyse liegt Nb in den Oxidationsstufen +4 und +2 vor. Die  $\text{Nb}^{2+}$ -Ionen bilden Paare und mit acht umgebenden O-Atomen eine Baugruppe, wie man sie von  $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$  kennt. Für den kurzen Abstand  $d(\text{Nb-Nb}) = 261.4$  pm wird eine (erstmal für Niob beobachtete) Dreifachbindung diskutiert. Diese  $\text{Nb}_2$ -Hantel ist vierfach „side-on“ durch die  $\text{Nb}^{4+}$ -Ionen koordiniert.

J. Köhler, A. Simon\*

*Angew. Chem.* 98 (1986) **1011**...1012

$\text{NaNb}_3\text{O}_5\text{F}$  – eine Niob-Niob-Dreifachbindung mit „side-on“-Koordination durch Nb-Atome

**Die Zerlegung von Wasser in  $\text{O}_2$  und  $\text{H}^\oplus$  ist ein in mehrfacher Hinsicht attraktiver Prozeß.** Die Vorgänge in einem System aus Rutheniumrot (Formel:  $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{III}}-\text{O}-\text{Ru}^{\text{IV}}(\text{NH}_3)_4-\text{O}-\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}_6$ ) als Katalysator,  $\text{Ce}^{\text{IV}}$  als Oxidationsmittel und gegebenenfalls Kaolin als Träger lassen sich wie folgt deuten:  $\text{Ce}^{\text{IV}}$  erzeugt aus Rutheniumrot eine Spezies, die zwei  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle zu **1** anlagert. Abspaltung von  $\text{H}^\oplus$  und Bildung der O–O-Bindung führen zur cyclischen Zwischenstufe **2**, die in  $\text{O}_2$  und Rutheniumbraun zerfällt.



R. Ramaraj, A. Kira, M. Kaneko\*

*Angew. Chem.* 98 (1986) **1012**...1014

$\text{O}_2$ -Erzeugung durch Oxidation von Wasser mit zwei- und dreikernigen Rutheniumkomplexen als Homogen- und Heterogenkatalysatoren

Bei der erfolgreichen Magnesiumtherapie (Infarkt-Prophylaxe, Unterdrückung von Stress-Symptomen etc.) werden Komplexe von Magnesium mit natürlichen Amino- und Polycarbonsäuren eingesetzt. Man vermutete, daß ihre Wirkung auf der Bildung schwacher Komplexe beruht, aus denen das Magnesium nach dem Transport wieder freigesetzt wird. Wie jetzt gezeigt wurde, wirkt L-Asparaginsäure je nach pH-Wert als zwei- bis dreizähliger Ligand. Gestützt auf röntgenographische, spektroskopische und elektrochemische Daten wird ein Modell entworfen, das mit den medizinisch-pharmakologischen Befunden in Einklang ist.

H. Schmidbaur\*, G. Müller, J. Riede,  
G. Manninger, J. Helbig

Angew. Chem. 98 (1986) 1014...1016

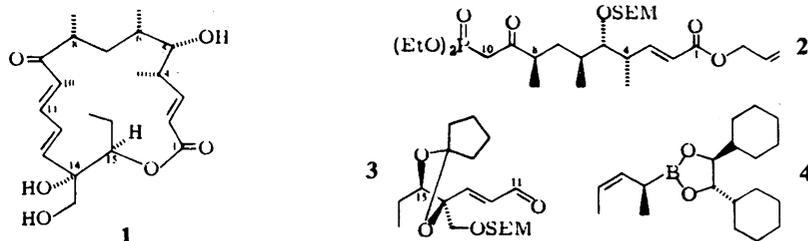
Ein Beitrag zur Strukturaufklärung des pharmakologisch wirksamen Magnesium-L-aspartat-Komplexes

In 29 Stufen, bei denen auf keiner stereoisomere Produkte verworfen werden mußten, gelang die Synthese der Titelverbindung 1. Dabei wurden die beiden C-1- bis C-10- und C-11- bis C-17-Teilstücke 2 bzw. 3 separat enantiomerenrein hergestellt und dann verknüpft. Ein Schlüsselreagens der Synthese ist der Boronsäureester 4, der an Aldehyde hochdiastereoselektiv addiert werden kann.

K. Ditrich, T. Bube,  
R. Stürmer, R. W. Hoffmann\*

Angew. Chem. 98 (1986) 1016...1018

Totalsynthese von Mycinolid V, dem Aglycon eines Makrolid-Antibiotikums der Mycinamycin-Reihe

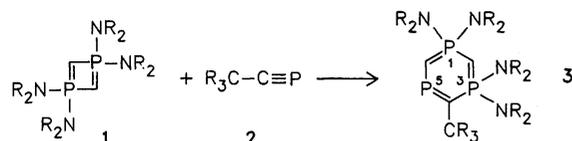


Die erste Ringverbindung mit (P=C)<sub>3</sub>-Gerüst, die Titelverbindung 3, wurde wie unten skizziert hergestellt. Die <sup>13</sup>C-NMR-Daten deuten auf einen hohen Ylid-Charakter der Gruppierung C4-P5-C6 hin.

E. Fluck\*, G. Becker, B. Neumüller,  
R. Knebl, G. Heckmann, H. Riffel

Angew. Chem. 98 (1986) 1018...1019

Ein 1λ<sup>5</sup>,3λ<sup>5</sup>,5λ<sup>3</sup>-Triphosphabenzol-Derivat

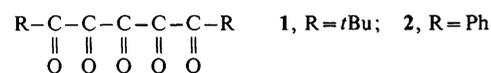


Da schon vicinale Tri- und Tetraketone äußerst reaktiv sind, war fraglich, ob homologe Pentaketone überhaupt dargestellt werden können. Überraschenderweise sind die Pentaketone 1 und 2 in wenigen Stufen aus Aceton und Pivalinsäure- bzw. Benzoesäureethylester erhältlich. Sie zeichnen sich wie erwartet durch eine sehr niedrige erste Ionisierungsenergie, ein niedriges erstes Reduktionspotential (-0.27 V gegen Ag/AgCl) und eine langwellige UV-Absorption aus.

R. Gleiter\*, G. Krennrich, M. Langer

Angew. Chem. 98 (1986) 1019...1020

Vicinale Pentaketone



Die ersten Phosphacumulene vom Typ 1 wurden aus Dichlor(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)phosphan und Lithioallenen synthetisiert. In 1a, R' = R'' = Ph, ist die Einheit -PCCC< laut Röntgen-Strukturanalyse linear. Bei 1b mit Me und SiMe<sub>3</sub> als Substituenten (R', R'') konnten die erwarteten *E/Z*-Isomere isoliert werden.

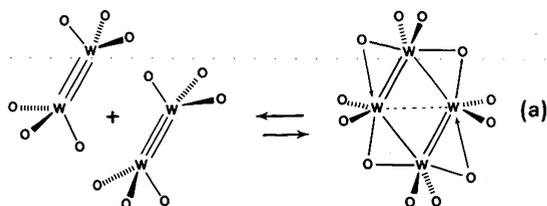
G. Märkl\*, H. Sejpka, S. Dietl,  
B. Nuber, M. L. Ziegler

Angew. Chem. 98 (1986) 1020...1021

1-Phospha-1,2,3-butatriene



**Dunkle Kristalle, die die Komplexe  $[W_2(OiPr)_6]$  und  $[W_4(OiPr)_{12}]$  im Verhältnis 1:1 enthalten, entstehen bei der Umsetzung von  $[W(OtBu)_6]$  mit sechs Äquivalenten *i*PrOH in Dimethoxyethan. Für das Gleichgewicht (a) (Isopropylreste der Übersichtlichkeit halber weggelassen) gibt es  $^1H$ -NMR-spektroskopische Hinweise.**

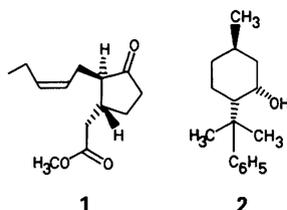


M. H. Chisholm\*, D. L. Clark,  
K. Folting, J. C. Huffman

*Angew. Chem.* 98 (1986) **1021** ... 1023

Eine Beobachtung der Gleichgewichtsreaktion  $2 M \rightleftharpoons M_2$  ( $M = \text{Übergangsmetall}$ ); Synthese und Struktur von Hexaisopropoxydiwolfram und seinem Dimer

**Ein günstiger Weg zu (-)-Methyljasmonat 1, einem wertvollen Grundstoff der Parfüm-industrie, macht von dem neuen chiralen Hilfsreagens 2 Gebrauch. 2 ist aus natürlich vorkommendem (*R*)-(+)-Pulegon bequem zugänglich. In Gegenwart von 2 gelingt die Synthese eines chiralen Vinylcyclopropandicarbonsäureesters, einer Vorstufe von 1, der bisher nur außerordentlich mühsam zu erhalten war.**

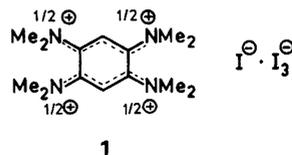


G. Quinkert\*, H.-G. Schmalz,  
E. M. Dzierzynski, G. Dürner,  
J. W. Bats

*Angew. Chem.* 98 (1986) **1023** ... 1024

Mit (+)-8-Phenylneomenthol zum enantiomerenreinen (-)-Methyljasmonat

**In ein Gebilde aus zwei vinylogenen Amidinium-Ionen wandelt sich die Titelverbindung bei der Abgabe von zwei Elektronen an Iod um. Das dabei entstehende Salz 1 bildet diamagnetische, schwarzviolette Kristalle. Die beiden mesomeren  $\pi$ -Elektronensysteme sind etwa planar; der Sechsring in 1 hat Twist-Konformation.**

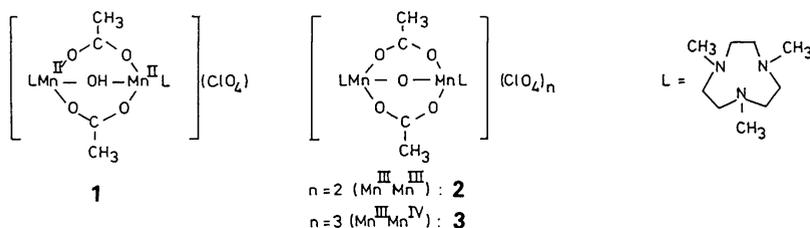


K. Elbl, C. Krieger, H. A. Staab\*

*Angew. Chem.* 98 (1986) **1024** ... 1026

1,2,4,5-Tetrakis(dimethylamino)benzol, ein neuer Elektron-Donor mit ungewöhnlichen Eigenschaften

**Die Oxidationsstufen in einem  $Mn_2$ -Komplex zwischen +II und +IV systematisch zu variieren, gelang mit einem  $\mu$ -Oxo/ $\mu$ -Hydroxo-bis( $\mu$ -carboxylato)-dimangan-System.  $Mn^{II}, Mn^{II}$ - 1,  $Mn^{III}, Mn^{III}$ -,  $Mn^{III}, Mn^{III}$ - 2,  $Mn^{III}, Mn^{IV}$ - 3 und  $Mn^{IV}, Mn^{IV}$ -Komplexe sind elektrochemisch nachweisbar. Der gemischtvalente  $Mn^{III}, Mn^{IV}$ -Titelkomplex 3 wurde durch Röntgen-Strukturanalyse charakterisiert.**

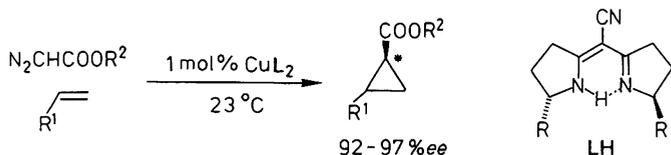


K. Wieghardt\*, U. Bossek, J. Bonvoisin,  
P. Beauvillain, J.-J. Girerd, B. Nuber,  
J. Weiss, J. Heinze

*Angew. Chem.* 98 (1986) **1026** ... 1027

Zweikernige Mangan(II,III,IV)-Modellkomplexe für das aktive Zentrum des Metalloproteins Photosystem II: Darstellung, Magnetismus und Kristallstruktur von  $[LMn^{III}(\mu-O)(\mu-CH_3CO_2)_2Mn^{IV}L][ClO_4]_3$  ( $L = N, N', N''$ -Trimethyl-1,4,7-triazacyclononan)

**Optische Ausbeuten bis zu 97% ee charakterisieren die Cyclopropanierung von Olefinen mit Diazoessigsäureestern in Gegenwart des Semicorrin-Komplexes  $CuL_2$  ( $R = CMe_2OH$ ). Die chiralen,  $C_2$ -symmetrischen Semicorrin-Liganden LH sind ausgehend von Pyroglutaminsäure in optisch reiner Form leicht zugänglich.**

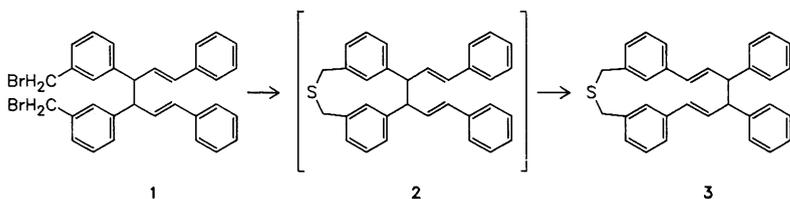


H. Fritschi, U. Leutenegger, A. Pfaltz\*

*Angew. Chem.* 98 (1986) **1028** ... 1029

Chirale Kupfer-Semicorrinkomplexe als enantioselektive Katalysatoren für die Cyclopropanierung von Olefinen mit Diazoverbindungen

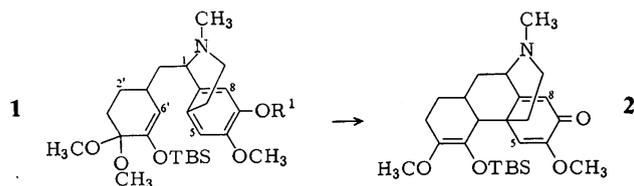
Für die Ringerweiterung um vier C-Atome von mittelgroßen zu großen Ringen bietet sich eine neue Methode an: Bei der Umsetzung der Bis(brommethyl)-Verbindung **1** mit Na<sub>2</sub>S läßt sich nicht das erwartete Primärprodukt **2**, sondern lediglich das Cope-Umlagerungsprodukt **3** isolieren. Durch Photoextrusion von Schwefel kann aus **3** der entsprechende Kohlenwasserstoff gewonnen werden.



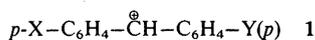
**Konstitution und Konformation bestimmen die biologische Aktivität eines Peptids**, wie vergleichende Untersuchungen der Inhibierung der Cholataufnahme in Leberzellen durch Somatostatin, Antamanid, Cyclolinopeptid A sowie **1** und **2** ergaben. Die Struktur von **1** im Kristall stimmt in weiten Bereichen mit der Struktur von **2** in Lösung überein, und beide wirken ähnlich stark cytoprotektiv.



Die (biomimetische) C6'-C4-Kupplung ist für die Bildung des Morphingerüsts essentiell. Sie gelingt bei Verwendung einer Vorstufe **1** mit tetrahydriertem, substituiertem Benzylrest. Das Produkt **2** (Salutaridin) läßt sich in Morphin umwandeln (TBS = Si*t*BuMe<sub>2</sub>, R<sup>1</sup> = Benzyl).



Die „isokinetische Geschwindigkeitskonstante“  $k_{iso}$  hat allgemeine Bedeutung. Sie gilt einerseits für die Verbindung mit dem isokinetischen Substituenten bei allen Temperaturen, andererseits für alle Glieder einer isokinetischen Reihe bei der isokinetischen Temperatur. Jetzt konnte  $k_{iso}$  erstmals gemessen werden. Bei den Verbindungen **1** ist X=Y=Me der isokinetische Substituent.



Steigt die Selektivität immer mit abnehmender Reaktivität? Nein! In einem System aus Diarylcarbenium-Ionen (siehe vorigen Beitrag) und Alkenen waren sämtliche denkbaren Typen von Beziehungen zwischen Reaktivität und Selektivität nachweisbar. Die Beobachtungen innerhalb eines Satzes sehr ähnlicher Reaktionen zeigen außerdem, daß ein bestimmtes Reaktivitäts-Selektivitäts-Verhalten kein Beweis für einen bestimmten Wechselwirkungsmechanismus ist.

N. Eisen, F. Vögtle\*

*Angew. Chem.* 98 (1986) **1029**... 1030

Durch die Spannung mittelgroßer Ringe bewirkte Cope-Umlagerung

H. Kessler\*, M. Klein, A. Müller, K. Wagner, J. W. Bats, K. Ziegler, M. Frimmer

*Angew. Chem.* 98 (1986) **1030**... 1032

Konformative Voraussetzungen für die in-vitro-Inhibierung der Cholataufnahme in Hepatocyten durch cyclische Antamanid- und Somatostatin-Analoga

W. Ludwig, H. J. Schäfer\*

*Angew. Chem.* 98 (1986) **1032**... 1033

Totalsynthese von *rac*-Salutaridin und Sinoacutin ((-)-Salutaridin), ein neuer Weg zum Morphingerüst

R. Schneider, H. Mayr\*

*Angew. Chem.* 98 (1986) **1033**... 1034

Direkte Messung der „isokinetischen Geschwindigkeitskonstanten“ bei Additionen von Diarylcarbenium-Ionen an 2-Methyl-2-buten

H. Mayr\*, R. Schneider, U. Grabis

*Angew. Chem.* 98 (1986) **1034**... 1036

Lineare Reaktivitäts-Selektivitäts-Korrelationen bei Additionen von Diarylcarbenium-Ionen an Alkene; eine Widerlegung des Reaktivitäts-Selektivitäts-Prinzips

\* Korrespondenzautor

## Neue Bücher

- Organometallic Chemie im Überblick**  
**Fundamental Transition Metal Organometallic Chemistry** von C. M. Lukehart,  
**Metallo-organic Chemistry** von A. J. Pearson und  
**Basic Organometallic Chemistry** von I. Haiduc, J. J. Zuckerman  
W. A. Herrmann  
*Angew. Chem.* 98 (1986) **1036**
- The ACS Style Guide**  
J. S. Dodd  
D. I. Loewus  
*Angew. Chem.* 98 (1986) **1037**
- Orbital Interactions in Chemistry**  
T. A. Albright, J. K. Burdett, M. H. Whangbo  
P. Hofmann  
*Angew. Chem.* 98 (1986) **1037**
- Biological Oxidation of Nitrogen in Organic Molecules.**  
**Chemistry, Toxicology and Pharmacology**  
J. W. Gorrod, L. A. Damani  
H. Sies  
*Angew. Chem.* 98 (1986) **1038**
- Polymers. The Origins and Growth of a Science**  
H. Morawetz  
G. Wegner  
*Angew. Chem.* 98 (1986) **1039**
- The Industrial Uses of Tin Chemicals**  
S. J. Blunden, B. A. Cusack, R. Hill  
S. Pawlenko  
*Angew. Chem.* 98 (1986) **1039**
- Biochemistry of Alkaloids**  
K. Mothes, H. R. Schütte, M. Luckner  
J. Stöckigt  
*Angew. Chem.* 98 (1986) **1040**

### Neue Geräte und Chemikalien A-322

### Bezugsquellen A-331

Englische Fassungen aller Beiträge dieses Heftes erscheinen in der November-Ausgabe der Zeitschrift "ANGEWANDTE CHEMIE *International Edition in English*". Entsprechende Seitenzahlen können einer Konkordanz entnommen werden, die im Dezember-Heft der deutschen Ausgabe abgedruckt ist.

# ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben  
von der Gesellschaft  
Deutscher Chemiker

#### Kuratorium:

J. Thesing, K. Decker, H. Dörfel, H. Harnisch,  
H. Paulsen, C. Rüchardt, H. Rudolph, H. Schmidbaur,  
H. G. von Schnering, D. Seebach, G. Tölg, G. Wegner,  
A. Weiss, E.-L. Winnacker

#### Redaktion:

P. Göllitz, G. Kruse, E. Weber mit E. Schweikart  
Pappelallee 3, D-6940 Weinheim  
Tel. (06201) 6023 15  
Telex 465 516 vchwh d, Telefax (06201) 602328

#### Verlag und Anzeigenabteilung:

VCH Verlagsgesellschaft mbH  
Postfach 1260/1280, D-6940 Weinheim  
Tel. (06201) 602-0  
Telex 465 516 vchwh d, Telefax (06201) 602328

#### Erscheinungsweise: Monatlich.

**Bestellungen** richten Sie bitte an Ihre Buchhandlung oder unmittelbar an den Verlag.

**Adressänderungen und Reklamationen** teilen Sie bitte, je nach Weg, auf dem Sie die Zeitschrift beziehen, Ihrer Buchhandlung oder dem Verlag umgehend mit.

**Buchbesprechungen:** Die Redaktion behält sich bei der Besprechung von Büchern, die unverlangt zur Rezension eingehen, eine Auswahl vor. Nicht rezensierte Bücher werden nicht zurückgesandt.

#### Bezugspreise (Preise für 1987 in Klammern):

Jahresbezugspreis . . . . . DM 520.00 (630.00)  
Einzelheft . . . . . DM 48.00 ( 58.00)

Für Mitglieder der Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh):

Institutionelle Mitglieder . . . . . DM 365.00 (440.00)  
Ordentliche persönliche Mitglieder . . . . . DM 232.00 (250.00)  
Studentische Mitglieder . . . . . DM 94.00 ( 98.00)

In allen Preisen ist die gesetzliche Mehrwertsteuer enthalten. Versandkosten werden zuzüglich berechnet.

GDCh-Mitglieder können die Zeitschrift nur direkt vom Verlag beziehen.

**Lieferung:** Im Gebiet der Bundesrepublik Deutschland durch Postzeitungsvertrieb oder durch den Sortimentsbuchhandel, nach dem Ausland direkt unter Kreuzband oder ebenfalls durch den Sortimentsbuchhandel. Lieferung erfolgt auf Rechnung und Gefahr des Empfängers. Gerichtsstand und Erfüllungsort: Weinheim.

**Abbestellungen** sind nur zum Ende eines Kalenderjahres möglich und müssen spätestens 3 Monate vor diesem Termin beim Verlag eingegangen sein.

**For the USA and Canada:** Published monthly by VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, Federal Republic of Germany. Airfreighted and mailed by Publications Expediting Inc., 200 Meacham Avenue, Elmont NY 11003. Second-class postage paid at Jamaica NY 11431. Annual subscription price: US \$ 299.00 (1987: \$ 339.00) including postage and handling charges; reduced rate for individual members of the American Chemical Society on request. Subscribers should place their orders through VCH Publishers, Inc., 303 N.W. 12th Avenue, Deerfield Beach FL 33442-1705; Telex 5101011104 VCHPUB; Phone (305) 428-5566. - Printed in the Federal Republic of Germany.  
**U.S. Postmaster:** Send address changes to VCH Publishers, Inc., 303 N.W. 12th Avenue, Deerfield Beach FL 33442-1705.

**Lineare Reaktivitäts-Selektivitäts-Korrelationen bei  
Additionen von Diarylcarbenium-Ionen an Alkene;  
eine Widerlegung des  
Reaktivitäts-Selektivitäts-Prinzips\*\***

Von *Herbert Mayr\**, *Reinhard Schneider* und *Ute Grabis*

Die Selektivität eines Teilchens, einst vielfach zur Klassifizierung der relativen Lebensdauer reaktiver Zwischen-

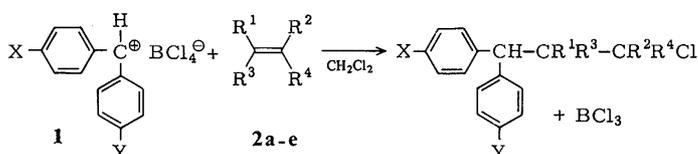
---

[\*] Prof. Dr. H. Mayr, Dipl.-Chem. R. Schneider, U. Grabis  
Institut für Chemie der Medizinischen Universität  
Ratzeburger Allee 160, D-2400 Lübeck 1

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

stufen genutzt<sup>[1]</sup>, ist als mechanistische Sonde zur Bestimmung der Reaktivität mehrfach widerlegt worden<sup>[2-4]</sup>. Ritchie zeigte, daß die intuitive Regel, nach der eine Zunahme der Reaktivität mit einer Abnahme der Selektivität verbunden sei, für viele Kation-Anion-Kombinationsreaktionen nicht zutrifft. Zahlreiche Kationen unterschiedlicher Reaktivität zeigen gegenüber Paaren von n-Nucleophilen die gleiche Selektivität<sup>[2]</sup>. Bei Grenzorbital-kontrollierten Reaktionen wurde schließlich eine Zunahme der Selektivität mit steigender Reaktivität festgestellt<sup>[3]</sup>. Damit entstand der Eindruck, daß bestimmte Reaktionsklassen mit einem für sie typischen Reaktivitäts-Selektivitäts-Verhalten korreliert sind, das sich umkehrt, wenn die isoselektive Temperatur<sup>[3]</sup> in den Meßbereich fällt.

Wir berichten hier über Additionen von Diarylcarbenium-Ionen an Alkene, einen Reaktionstyp, bei dem erstmals konstantes, proportionales und umgekehrt proportionales Reaktivitäts-Selektivitäts-Verhalten nebeneinander beobachtet wird.



In der vorstehenden Mitteilung demonstrierten wir die Existenz einer linearen Freie-Enthalpie-Beziehung zwischen den Additionen der Diarylcarbenium-Ionen **1** an 2-Methyl-1-penten **2a** und 2-Methyl-2-buten **2b**<sup>[5]</sup>. Abbildung 1 zeigt, daß auch die entsprechenden Additionen an Methylencyclopentan **2c**, Isopren **2d** und Styrol **2e** mit  $\log k(2a)$  linear korreliert sind.

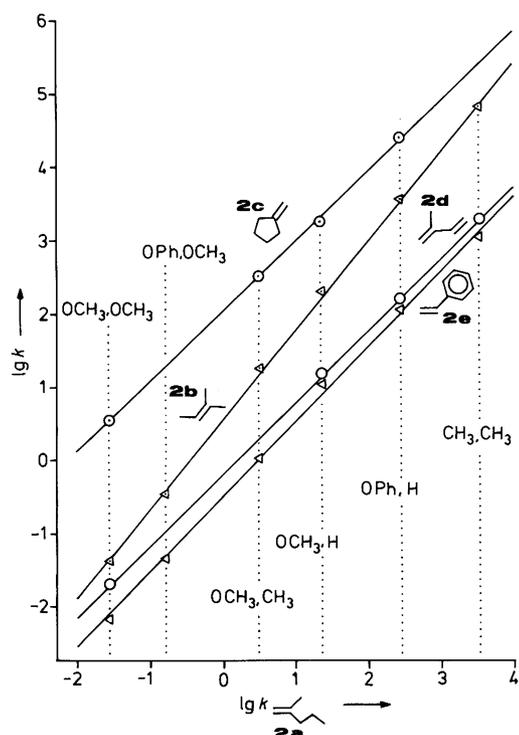


Abb. 1. Lineare Freie-Enthalpie-Beziehungen bei den Additionen *p*-substituierter Diarylcarbenium-Ionen **1** an Alkene **2** bei  $-70^\circ\text{C}$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

Abbildung 1 stellt eine lineare Reaktivitäts-Reaktivitäts-Beziehung dar. Da die Selektivität aus zwei Reaktivitäten hervorgeht ( $S = \log k_1/k_2 = \log k_1 - \log k_2$ ), führt die Kombination zweier linearer Reaktivitäts-Reaktivitäts-Beziehungen zwangsläufig zu einer linearen Reaktivitäts-Selektivitäts-Beziehung. Wegen der für die Darstellung notwendigen Spreizung der Selektivitätsachse bewirken bereits unbedeutende Abweichungen von der linearen Reaktivitäts-Reaktivitäts-Beziehung eine merkliche Abweichung von der im Idealfall linearen Reaktivitäts-Selektivitäts-Beziehung (Abb. 2).

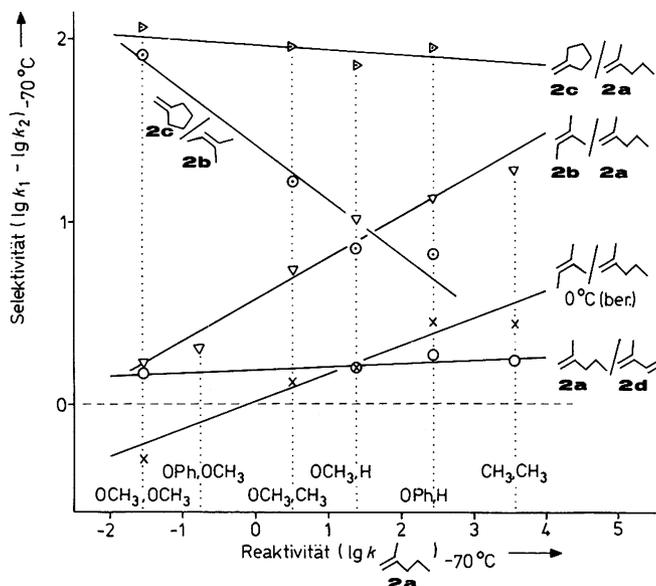


Abb. 2. Reaktivitäts-Selektivitäts-Beziehungen bei den Additionen *p*-substituierter Diarylcarbenium-Ionen **1** an Alkene **2** bei  $-70^\circ\text{C}$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

Betrachtet man das Konkurrenzpaar **2c/2b**, erkennt man eine Abnahme der Selektivität mit zunehmender Reaktivität. Die Paare **2c/2a** sowie **2a/2d** lassen annähernd konstante Selektivität bei variabler Reaktivität erkennen, und am Paar **2b/2a** zeigt sich sogar eine Zunahme der Selektivität mit steigender Reaktivität. Betrachtet man schließlich das Konkurrenzpaar **2b/2a** bei  $0^\circ\text{C}$ , läuft die Korrelationslinie von links unten kommend zunächst auf die gestrichelte Null-Linie zu, d. h. im Bereich der wenig reaktiven Carbenium-Ionen nimmt die Selektivität mit zunehmender Reaktivität ab<sup>[6]</sup> und wird bei der Methoxyphenyl-tolyl-Verbindung annähernd Null. Im Bereich der reaktiveren Carbenium-Ionen nimmt nun die Selektivität mit der Reaktivität zu, wobei jedoch die relative Reaktivität von **2b** und **2a** umgekehrt ist wie im linken Teil der Korrelationslinie.

Da es von der willkürlichen Wahl eines Konkurrenzpaars abhängt, ob konstantes, proportionales oder umgekehrt proportionales Reaktivitäts-Selektivitäts-Verhalten beobachtet wird, halten wir es für prinzipiell unmöglich, aus Konkurrenzexperimenten allein Rückschlüsse auf Reaktivitätsabstufungen zu ziehen. Unsere Beobachtung, daß innerhalb eines Satzes sehr ähnlicher Reaktionen alle denkbaren Typen linearer Reaktivitäts-Selektivitäts-Beziehungen realisiert sind, zeigt weiterhin, daß ein bestimmtes Reaktivitäts-Selektivitäts-Verhalten nicht als Beweis für einen bestimmten Wechselwirkungsmechanismus angesehen werden kann.

Die Verschiedenheit der Reaktivitäts-Selektivitäts-Beziehungen in diesem System kommt dadurch zustande, daß in der Reaktivitäts-Reaktivitäts-Korrelation (Abb. 1) die steilere Kurve von **2b** zwischen den annähernd parallelen Geraden der übrigen Alkene liegt. Weitere Versuche müssen nun klären, ob sich der bisher abzeichnende Trend eines Zusammenhangs zwischen  $\Delta S^\ddagger$  und den Steigungen in Abbildung 1 bestätigen läßt.

Eingegangen am 10. Juli,  
veränderte Fassung am 1. September 1986 [Z 1855]

- [1] R. Huisgen, *Angew. Chem.* 82 (1970) 783; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 9 (1970) 751.
- [2] C. D. Ritchie, *Acc. Chem. Res.* 5 (1972) 348.
- [3] a) B. Giese, *Angew. Chem.* 89 (1977) 162; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 125; b) *Acc. Chem. Res.* 17 (1984) 438.
- [4] a) A. Pross, *Adv. Phys. Org. Chem.* 14 (1977) 69; b) C. D. Johnson, *Tetrahedron* 36 (1980) 3461; c) Z. Rappoport, R. Ta-Shma, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 6082; d) E. M. Arnett, K. E. Molter, *Acc. Chem. Res.* 18 (1985) 339.
- [5] R. Schneider, H. Mayr, *Angew. Chem.* 98 (1986) 1033; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) Nr. 11.
- [6] Da die Definition einer negativen Selektivität nicht sinnvoll ist, ist hierbei der Absolutwert gemeint.