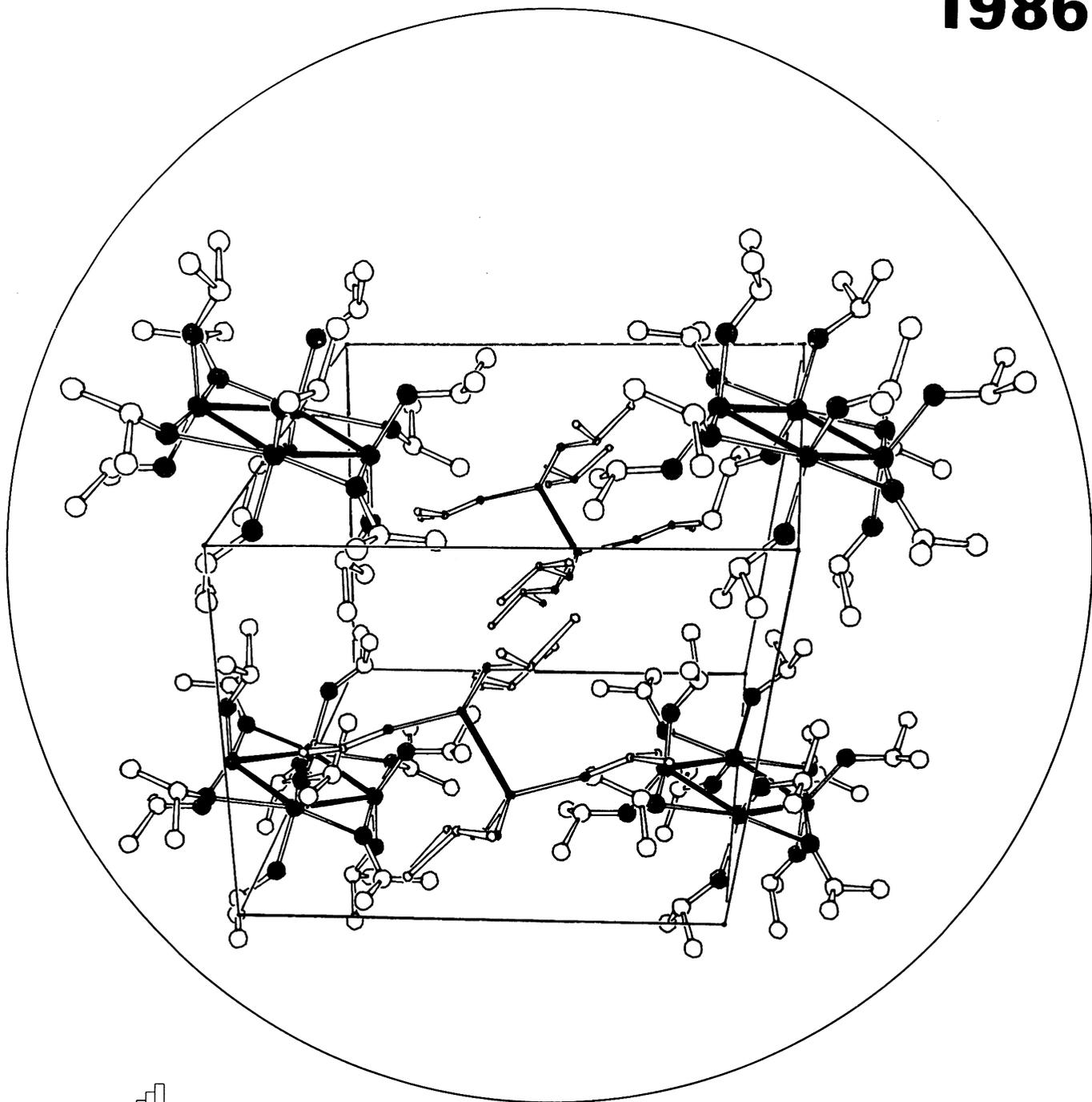


ANGEWANDTE

CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

98/11
1986



ANGEWANDTE

CHEMIE

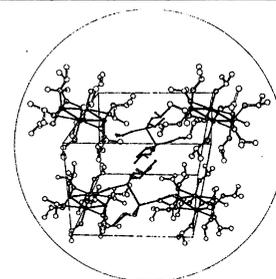
Herausgegeben

von der Gesellschaft

Deutscher Chemiker

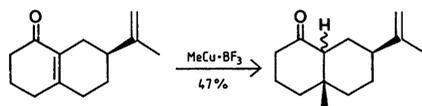
98 (1986) 11

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

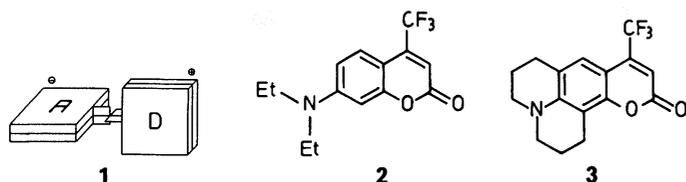
Durch Hydroxid-Ionen ausgelöste Reaktionen unter Phasentransfer-Katalyse: Mechanismus und Anwendungen [Neue synthetische Methoden (62)]

Wenn ein dichromophores Molekül nach Anregung bevorzugt einen verdrehten 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 Verdrehung zum fluoreszenzlöschenden TICT-Zustand möglich) erheblich größer ist als bei **2**.

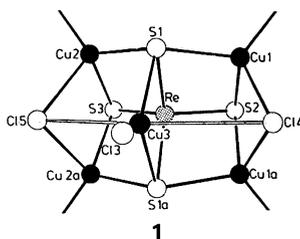
W. Rettig*

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



Die erste Koordinationsverbindung des ReS_4^- -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.

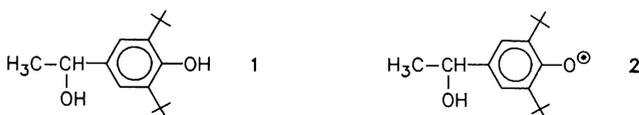


A. Müller*, E. Krickemeyer, H. Bögge

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 PbO_2 zum paramagnetischen Phenoxyradikal **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 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, $\text{ClO}_2^+ \text{ClO}_4^-$, liegt Cl_2O_6 im Kristall vor. Dies ist angesichts des chemischen Verhaltens von Cl_2O_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 ClO_2^+ -Ion ist mit ca. 141 pm deutlich kürzer als der im neutralen 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

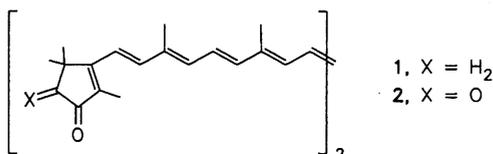
Struktur von Cl_2O_6 im Kristall

Das rote Dinorcanthaxanthin **1** wird bei der Oxidation zu Violerythrin **2** blau. Daß diese geringfügige Modifizierung eines Carotinoids eine λ_{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 π^* -LUMO-Niveaus beruht.

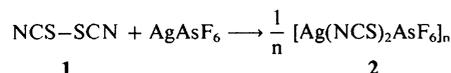
M. Kummer, G. Martin, H.-D. Martin*

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

Mini-Violerythrine: Warum können C_{38} -Carotinoide blau sein?



Ein fadenförmiges Polymer mit der Einheit $\dots\text{Ag}-\text{N}-\text{C}-\text{S}-\text{S}-\text{C}-\text{N}\dots$ ist das Kation der Titelverbindung **2**, die sich aus **1** und AgAsF_6 bildet. Die Anionen sind im Kristall ungeordnet. **2** ist der erste Übergangsmetallkomplex mit **1** als Ligand.

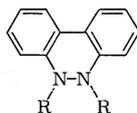


H. W. Roesky*, J. Schimkowiak,
K. Meyer-Bäse, P. G. Jones

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.



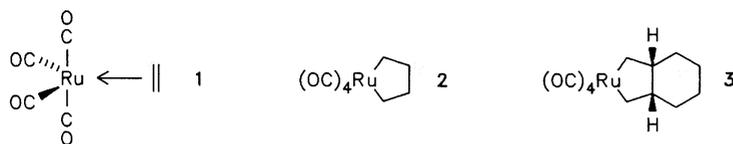
1a, R = C₆H₅
1b, R = CH₃

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 PPh₃ 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.

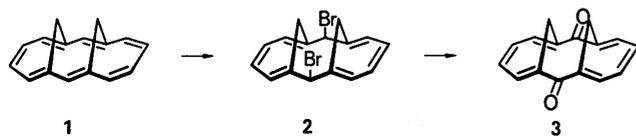


E. Lindner*, R.-M. Jansen, H. A. Mayer

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 π/σ -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.

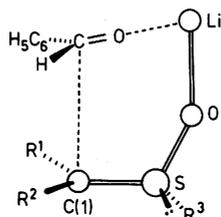


E. Vogel*, S. Böhm, A. Hedwig,
B. O. Hergarten, J. Lex, J. Uschmann,
R. Gleiter*

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 $[\text{Ph}\ddot{\text{C}}(\text{Me})-\ddot{\text{S}}(\text{O})\text{Ph}]\text{Li}$ 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 Li₂O₂-Einheit vor. Für die Diastereoseitendifferenzierung bei der Umsetzung von α -Sulfinyl-„Carbanionen“ mit Elektrophilen wie Benzaldehyd läßt sich ein neues Modell (rechts) formulieren.

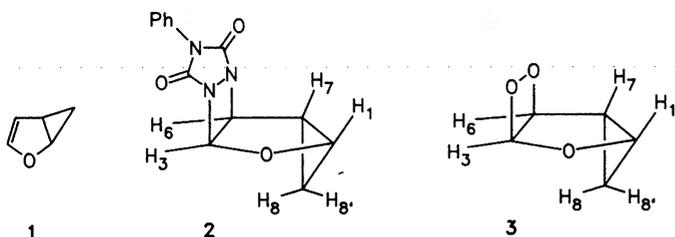


M. Marsch, W. Massa, K. Harms,
G. Baum, G. Boche*

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

$[\alpha$ -(Phenylsulfinyl)- α -methylbenzyl-lithium-Tetramethylethylendiamin]₂: Kristallstruktur eines α -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 Triazolidion bzw. $^1\text{O}_2$ die Produkte **2** bzw. **3**, wahrscheinlich über zwitterionische Zwischenstufen.

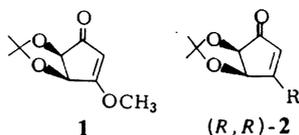


W. Adam*, A. Griesbeck,
F.-G. Klärner, D. Schröer

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 R_2CuLi an **1** und MeOH-Abspaltung ergeben (*R,R*)-**2**; 1,2-Addition von RM an **1**, Allylumlagerung und MeOH-Abspaltung führen zum Spiegelbild (*S,S*)-**2**.

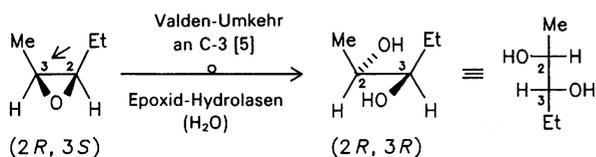


H. J. Bestmann*, T. Moenius

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 enantioselektive Hydrolyse von *cis*-2-Ethyl-3-methyloxiran

Die bemerkenswerte neue Verbindung $\text{NaNb}_3\text{O}_5\text{F}$ entsteht beim Tempern von NaF, Nb-Pulver und Nb_2O_5 . Nach der Röntgen-Strukturanalyse liegt Nb in den Oxidationsstufen +4 und +2 vor. Die 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 (erstmalig für Niob beobachtete) Dreifachbindung diskutiert. Diese Nb_2 -Hantel ist vierfach „side-on“ durch die Nb^{4+} -Ionen koordiniert.

J. Köhler, A. Simon*

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

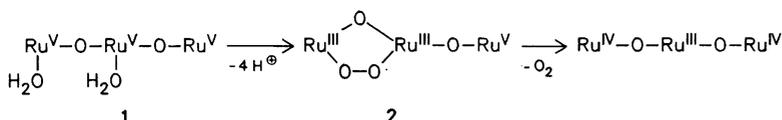
$\text{NaNb}_3\text{O}_5\text{F}$ - eine Niob-Niob-Dreifachbindung mit „side-on“-Koordination durch Nb-Atome

Die Zerlegung von Wasser in O_2 und H^\oplus ist ein in mehrfacher Hinsicht attraktiver Prozeß. Die Vorgänge in einem System aus Rutheniumrot (Formel: $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{III}}-\text{O}-\text{Ru}^{\text{IV}}(\text{NH}_3)_4-\text{O}-\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_6$) als Katalysator, Ce^{IV} als Oxidationsmittel und gegebenenfalls Kaolin als Träger lassen sich wie folgt deuten: Ce^{IV} erzeugt aus Rutheniumrot eine Spezies, die zwei H_2O -Moleküle zu **1** anlagert. Abspaltung von H^\oplus und Bildung der O-O-Bindung führen zur cyclischen Zwischenstufe **2**, die in O_2 und Rutheniumbraun zerfällt.

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

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

O_2 -Erzeugung durch Oxidation von Wasser mit zwei- und dreikernigen Rutheniumkomplexen als Homogen- und Heterogenkatalysatoren



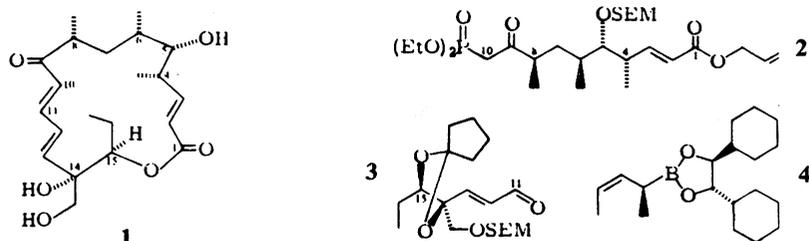
Bei der erfolgreichen Magnesiumtherapie (Infarkt-Prophylaxe, Unterdrückung von Stress-Symptomen etc.) werden Komplexe von Magnesium mit natürlichen Amino- und Polycarbonsäuren eingesetzt. Man vermutete, daß ihre Wirkung auf der Bildung schwacher Komplexe beruht, aus denen das Magnesium nach dem Transport 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.

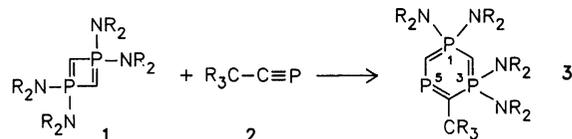


K. Ditrich, T. Bube,
R. Stürmer, R. W. Hoffmann*

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

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

Die erste Ringverbindung mit (P=C)₂-Gerüst, die Titelverbindung 3, wurde wie unten skizziert hergestellt. Die ¹³C-NMR-Daten deuten auf einen hohen Ylid-Charakter der Gruppierung C4-P5-C6 hin.

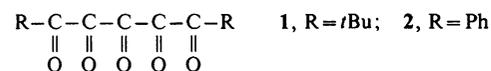


E. Fluck*, G. Becker, B. Neumüller,
R. Knebl, G. Heckmann, H. Riffel

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

Ein 1λ⁵,3λ⁵,5λ³-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 SiMe₃ als Substituenten (R', R'') konnten die erwarteten *E/Z*-Isomere isoliert werden.

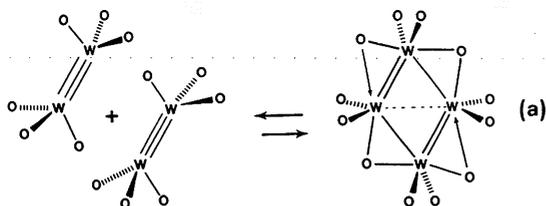


G. Märkl*, H. Sejpka, S. Dietl,
B. Nuber, M. L. Ziegler

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 $[W(OiBu)_6]$ mit sechs Äquivalenten *i*PrOH in Dimethoxyethan. Für das Gleichgewicht (a) (Isopropylreste der Übersichtlichkeit halber weggelassen) gibt es 1H -NMR-spektroskopische Hinweise.

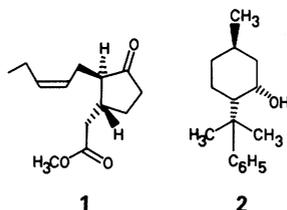


M. H. Chisholm*, D. L. Clark,
K. Folting, J. C. Huffman

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 Parfümindustrie, 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 Vinylcyclopropanedicarbonsäureesters, einer Vorstufe von 1, der bisher nur außerordentlich mühsam zu erhalten war.

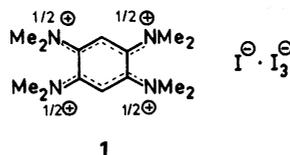


G. Quinkert*, H.-G. Schmalz,
E. M. Dzierzynski, G. Dürner,
J. W. Bats

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 π -Elektronensysteme sind etwa planar; der Sechsring in 1 hat Twist-Konformation.

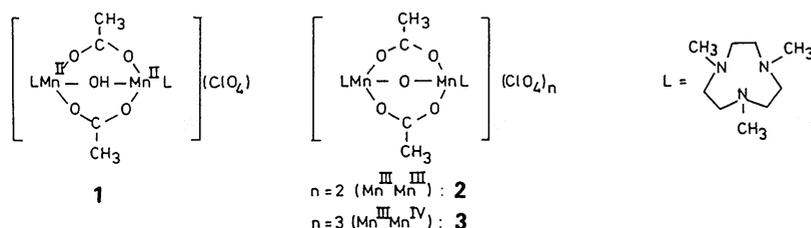


K. Elbl, C. Krieger, H. A. Staab*

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 μ -Oxo/ μ -Hydroxo-bis(μ -carboxylato)-dimangan-System. Mn^{II}, Mn^{II} - 1, 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.

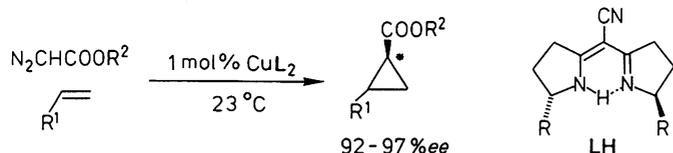


K. Wiegardt*, U. Bossek, J. Bonvoisin,
P. Beauvillain, J.-J. Girerd, B. Nuber,
J. Weiss, J. Heinze

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.

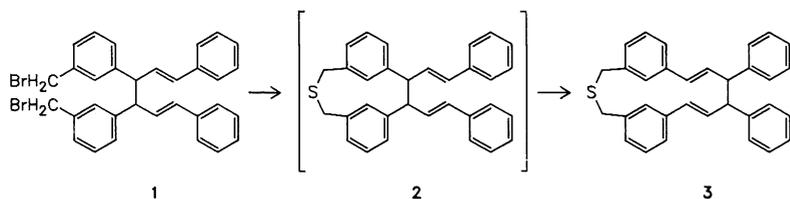


H. Fritschi, U. Leutenegger, A. Pfaltz*

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 Na₂S 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.



N. Eisen, F. Vögtle*

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

Durch die Spannung mittelgroßer Ringe bewirkte Cope-Umlagerung

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.

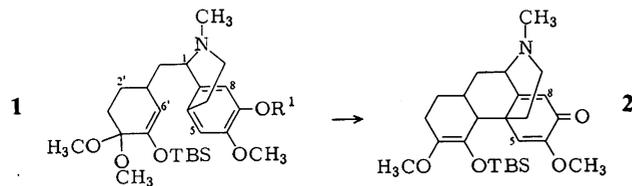


H. Kessler*, M. Klein, A. Müller, K. Wagner, J. W. Bats, K. Ziegler, M. Frimmer

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

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

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*BuMe₂, R¹ = Benzyl).

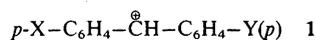


W. Ludwig, H. J. Schäfer*

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

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

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.



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

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.

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

Organometallchemie 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) 602 328

Verlag und Anzeigenabteilung:

VCH Verlagsgesellschaft mbH
Postfach 1260/1280, D-6940 Weinheim
Tel. (06201) 602-0
Telex 465 516 vchwh d, Telefax (06201) 602 328

Erscheinungsweise: Monatlich.

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

Adressenänderungen 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 5 101 011 104 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.

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

Von Reinhard Schneider und Herbert Mayr*

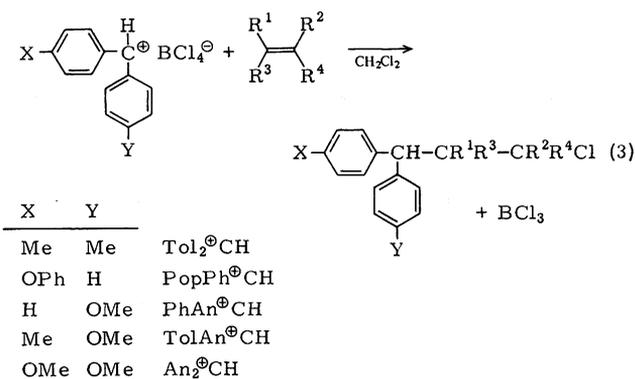
In einer Reaktionsserie, in der die Temperatur (T) und die Struktur der Reaktionspartner (σ) die einzigen Variablen sind, läßt sich die Geschwindigkeitskonstante k als Funktion dieser beiden Parameter darstellen [Gl. (1)].

$$k = f(T, \sigma) \quad (1)$$

Es ist möglich, daß k von einem dieser Parameter unabhängig wird, wenn der zweite einen bestimmten Wert annimmt^[1-4]. Unabhängigkeit von der Temperatur ist dann gegeben, wenn die Struktur (σ) so gewählt wird, daß die Arrheniussche Aktivierungsenergie $E_a = 0$ wird. Existiert eine isokinetische Beziehung [Gl. (2)], ist die Geschwindigkeitskonstante bei der isokinetischen Temperatur $T_{iso} = \beta$ von der Struktur unabhängig, weil die durch strukturelle Variation verursachte Änderung $\delta\Delta H^\ddagger$ durch das $T\delta\Delta S^\ddagger$ -Glied exakt kompensiert wird^[5].

$$\delta\Delta H^\ddagger = \beta \cdot \delta\Delta S^\ddagger \quad (2)$$

Unabhängig davon, welche der Variablen ihren Einfluß auf k verliert, erhält man in beiden Fällen den gleichen Wert der durch Gleichung (1) ausgedrückten Funktion: k_{iso} , die isokinetische Geschwindigkeitskonstante, deren Logarithmus als isoparametrischer Wert^[1] oder isokinetischer Punkt^[2] bezeichnet worden ist.



Wir berichten hier über ein System, in dem sich k_{iso} direkt messen läßt. Kürzlich gelang es uns, die Kinetik der Additionsreaktionen von Diarylcarbenium-Ionen an Alkene zu verfolgen [Gl. (3)]^[6]. Wir fanden, daß bei der Addition *p*-substituierter Diarylcarbenium-Ionen an 2-Methyl-2-penten eine Variation der Substituenten ausschließlich ΔH^\ddagger beeinflusst, während ΔS^\ddagger innerhalb der Meßgenauigkeit konstant bleibt ($-121 \pm 4 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$). Tabelle 1 zeigt, daß auch bei der Addition der Diarylcarbenium-Ionen an 2-Methyl-2-buten die Substituentenvariation lediglich ΔH^\ddagger ändert, während ΔS^\ddagger wiederum einen annähernd konstanten Wert einnimmt.

Wie früher berichtet^[6], ergeben die Logarithmen der Geschwindigkeitskonstanten der Additionen von Diarylcar-

[*] Prof. Dr. H. Mayr, Dipl.-Chem. R. Schneider
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. Wir danken Frau U. Grabis für die experimentelle Mitarbeit.

Tabelle 1. Aktivierungsparameter und Geschwindigkeitskonstanten der Addition von Diarylcarbenium-Ionen an 2-Methyl-2-buten. Abkürzungen siehe Legende zu Abb. 1.

Carbenium-Ion	k_2 -70°C [L mol ⁻¹ s ⁻¹]	ΔH^\ddagger [kJ mol ⁻¹]	ΔS^\ddagger [J K ⁻¹ mol ⁻¹]	E_a [kJ mol ⁻¹]	log A
Tol ⁺ CH	$6.8 \cdot 10^4$	-1.6	-157	0.2	4.89
PopPh ⁺ CH	$3.8 \cdot 10^3$	5.3	-147	7.1	5.42
PhAn ⁺ CH	$2.5 \cdot 10^2$	7.5	-159	9.3	4.79
TolAn ⁺ CH	$1.8 \cdot 10^1$	13.6	-151	15.5	5.24
An ⁺ CH [a]	$8.7 \cdot 10^{-2}$	22.0	-154	23.7	5.02

[a] Messungen in Gegenwart von PhCH₂NEt₃⁺BCl₄⁻; vermutlich wegen der Reversibilität des Additionsschritts werden die Geschwindigkeitskonstanten dieser Reaktion durch einen Zusatz von BCl₄⁻-Ionen vergrößert.

benium-Ionen an Alkene keine lineare Korrelation gegenüber $\Sigma\sigma^+$. Aus sterischen Gründen können die beiden Arylreste nicht vollständig in einer Ebene liegen; die jeweilige Verdrehung wird von der relativen Donorfähigkeit beider *p*-Substituenten abhängen, so daß die Additivität der σ^+ -Werte nicht gegeben ist. Abbildung 1b zeigt jedoch, daß die Reaktionsgeschwindigkeiten der Addition von Diarylcarbenium-Ionen an 2-Methyl-1-penten (Abszisse) und 2-Methyl-2-buten (Ordinate) durch eine lineare Freie-Enthalpie-Beziehung (Korrelationskoeffizienten 0.9995 bis 0.99990) verknüpft sind.

Abbildung 1b entspricht einer Hammett-Auftragung, bei der die Logarithmen der Geschwindigkeitskonstanten der Umsetzung mit 2-Methyl-1-penten bei -70°C als die Temperatur-unabhängigen Substituentenkonstanten σ definiert werden. Die Steigung dieser Geraden entspricht der Reaktionskonstante ρ , die mit zunehmender Temperatur abnimmt und bei der isokinetischen Temperatur Null wird (extrapolierte Horizontale).

Die Geraden schneiden sich beim Ditolylcarbenium-Ion, dessen Additions geschwindigkeit durch Temperatur-

änderung^[7] nicht beeinflußt wird. Das Ditolylcarbenium-Ion entspricht somit dem kritischen Wert von σ ^[1,2]. Dieses System mit dem isokinetischen Substituenten^[3] reagiert unabhängig von der Temperatur mit der isokinetischen Geschwindigkeitskonstante $k_{\text{iso}} = 6.9 \cdot 10^4$ L mol⁻¹ s⁻¹ \pm 4%. Wie die Hammett-Auftragung zeigt, ist dies diejenige Geschwindigkeitskonstante, bei der alle Kationen dieser Serie bei der isokinetischen Temperatur reagieren sollten.

Derselbe experimentelle Datensatz ist in Abbildung 1a in Abhängigkeit von der reziproken Temperatur dargestellt^[3] (Arrhenius-Plot). Mit zunehmender Reaktivität der Carbenium-Ionen nimmt die Steigung der Geraden (E_a) ab und erreicht beim Ditolylcarbenium-Ion, dem System mit dem isokinetischen Substituenten, den Wert 0 ($E_a = 0$).

Wie in der Hammett-Auftragung (Abb. 1b) ist auch hier erkennbar, daß der Reaktivitätsunterschied der Carbenium-Ionen mit zunehmender Temperatur abnimmt. Läge eine ideale isokinetische Beziehung vor, müßten sich alle Geraden in einem Punkt, der isokinetischen Temperatur, schneiden, bei der die Reaktivitätsunterschiede der Carbenium-Ionen verschwunden wären. Sowohl ein Abweichen von der idealen isokinetischen Beziehung als auch die erforderliche Extrapolation über einen großen Temperaturbereich können dafür maßgeblich sein, daß die Schnittpunkte der Geraden nicht exakt aufeinanderfallen. Es ist jedoch offensichtlich, daß die Schnittpunkte die gleiche Größenordnung von k_{iso} erkennen lassen, die aus der Hammett-Auftragung entnommen wurde^[3].

Das Ditolylcarbenium-Ion ist das reaktivste Carbenium-Ion dieser Serie, das mit unseren derzeitigen Methoden kinetisch vermessen werden kann. Es stellt sich die Frage, ob die hier beschriebenen linearen Freie-Enthalpie-Beziehungen auch jenseits des isokinetischen Substituenten, d. h. im Bereich eventueller negativer Aktivierungsenergien^[8], noch gültig sind.

Eingegangen am 10. Juli,
veränderte Fassung am 1. September 1986 [Z 1854]

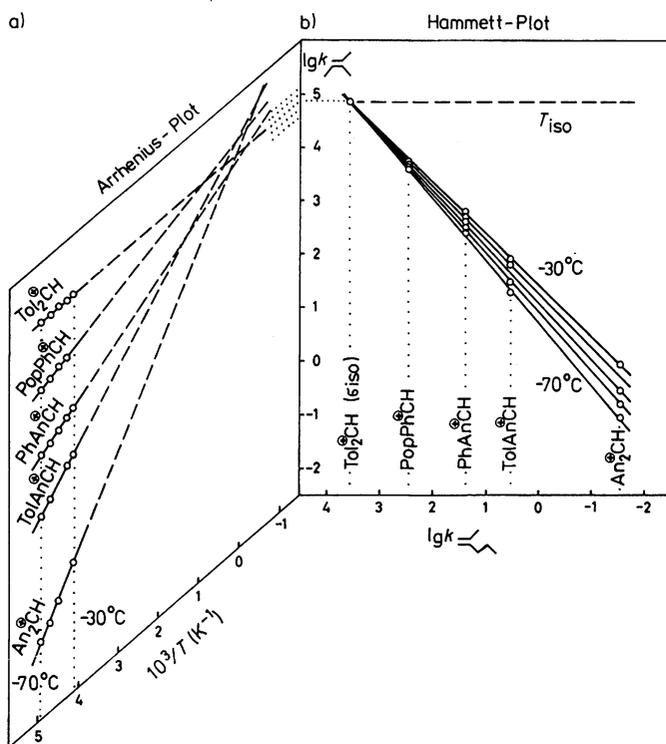


Abb. 1. Reaktivität von Diarylcarbenium-Ionen gegenüber 2-Methyl-2-buten in Abhängigkeit von a) der reziproken Temperatur und b) der Reaktivität gegenüber 2-Methyl-1-penten bei -70°C (Ph = C₆H₅, Tol = *p*-C₆H₄, An = *p*-CH₃O-C₆H₄, Pop = *p*-(C₆H₅O-C₆H₄).

- [1] V. A. Palm, B. I. Istomin, *Reakc. Sposobn. Org. Soedin.* 6 (1969) 427.
- [2] a) O. Exner, *Prog. Phys. Org. Chem.* 10 (1973) 411; b) *Collect. Czech. Chem. Commun.* 39 (1974) 515.
- [3] a) R. Schmid, R. W. Soukup, V. N. Sapunov, W. Linert, *Z. Phys. Chem. (Frankfurt am Main)* 126 (1981) 25; b) R. Schmid, V. N. Sapunov: *Non-Formal Kinetics*, Verlag Chemie, Weinheim 1982, S. 174f.
- [4] W. Linert, *Aust. J. Chem.* 39 (1986) 199.
- [5] J. E. Leffler, *J. Org. Chem.* 20 (1955) 1202.
- [6] R. Schneider, U. Grabis, H. Mayr, *Angew. Chem.* 98 (1986) 94; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 89.
- [7] Die Temperaturabhängigkeit der Additions geschwindigkeiten wurde im Bereich von -70 bis -30°C , in einigen Fällen bis -20°C untersucht.
- [8] Zum Problem negativer ΔH^\ddagger -Werte: a) S. W. Benson: *Thermochemical Kinetics*, Wiley, New York 1976, S. 15ff.; b) I. A. Leenson, G. B. Sergeev, *Russ. Chem. Rev.* 53 (1984) 417.