

ANGEWANDTE CHEMIE

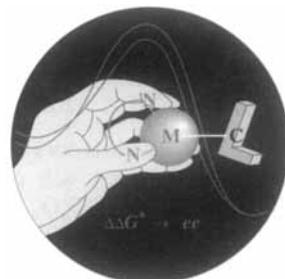
Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

1994
106/5

Seite 507–614

TITELBILD

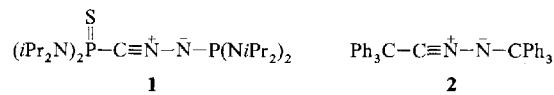
Das **Titelbild** zeigt das chirale Objekt schlechthin, eine Hand, die darauf hindeutet, daß in der asymmetrischen Katalyse erfolgreich Stickstoffdonoren als chelatisierende Liganden eingesetzt werden können. Metallkomplexe mit N-koordinierenden Liganden haben als Homogenkatalysatoren in den letzten Jahren enorm an Bedeutung gewonnen. Togni und Venanzi diskutieren in ihrem Aufsatz auf S. 517 ff. vergleichend koordinationschemische und katalytische Aspekte und tragen so dazu bei, den immer noch existierenden Graben zwischen Homogenkatalyse und Koordinationschemie zu überbrücken. Das Bild ist aus einer Zeichnung der Hand von A. T. entstanden und wurde von Dipl.-Chem. U. Burckhardt mit dem Programm Adobe Illustrator 3.0 bearbeitet.



AUFSÄTZE

Asymmetrische Katalyse – ein sehr wichtiges Arbeitsgebiet der synthetisch orientierten Organiker – braucht in aller Regel Organometallverbindungen mit chiralen Liganden. Während zunächst vor allem Phosphane eingesetzt wurden, wandte sich das Interesse in den letzten Jahren mehr den Stickstoffliganden zu, die in enantiomerenreiner Form z.B. aus den natürlich vorkommenden Aminosäuren leicht zugänglich sind. Die Eigenschaften von Stickstoffverbindungen als Liganden sind ein Thema dieser Übersicht; das zweite sind die Metalle und Liganden, die für bestimmte Reaktionen als Katalysatoren geeignet sind. Eines der prominentesten Beispiele dürfte die Dihydroxylierung von Olefinen nach Sharpless sein.

Durch Ausnutzung elektronischer und sterischer Effekte gelingt es, die erstmals vor mehr als dreißig Jahren als reaktive Zwischenstufen postulierten und zu Beginn der achtziger Jahre in Matrix und in der Gasphase nachgewiesenen Nitrilimine soweit zu stabilisieren, daß sie in Fällen wie **1** und **2** sogar röntgenstrukturanalytisch charakterisiert werden können. Hauptgruppenelementsubstituenten kommt dabei, wie das Beispiel **1** und viele weitere zeigen, überragende Bedeutung zu, doch sind auch rein organische Nitrilimine wie **2** durchaus stabil.



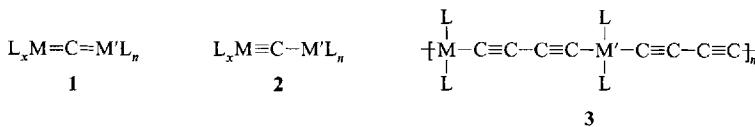
A. Togni*, L. M. Venanzi 517–548

Stickstoffdonoren in der Organometallchemie und in der Homogenkatalyse

G. Bertrand*, C. Wentrup* 549–568

Nitrilimine: von der Charakterisierung in Matrix zu stabilen Verbindungen

1,3-Dimetallaallene 1 oder Carbinkomplexe 2 sind die einfachsten Beispiele für Verbindungen, in denen Übergangsmetallkomplexfragmente oder Hauptgruppenelementeinheiten an C_n -Brücken terminal gebunden sind. In bezug auf neuartige Materialeigenschaften sind z.B. Polymere wie **3** mit C_4 -Brücken, die $d^8\text{-}ML_2$ -Bausteine verknüpfen, von großem Interesse.



Das Enzym, der Reaktionsmechanismus oder die Substratbindung können Grundlage für die Imitation einer Enzymaktivität sein. Zusammen mit einem kurzen Überblick über die Ansätze zur Enzymimitation werden hier vor allem die „Pepzyme“ von Atassi und Manshouri sowie die „Micellentechnik“ von Menger und Fei (siehe auch *Angew. Chem.* 1994, 106, 329) diskutiert.

ZUSCHRIFTEN

Zentrale NaF - und MgF_2 -Gerüste enthalten die bei der Reaktion von $[\text{Cp}^*\text{TiF}_3]$ ($\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$) mit elementarem Natrium bzw. Magnesium gebildeten Titelverbindungen. Bei diesen Umsetzungen wird Ti^{IV} zu Ti^{III} reduziert. Die Cp^*Ti -Einheiten dienen als metallorganische Hülle um den käfigartigen Kern und sorgen für gute Löslichkeit.

H. Lang* 569–572

Neuartige Kohlenstoffverbindungen mit „nackten“ C_n -Einheiten

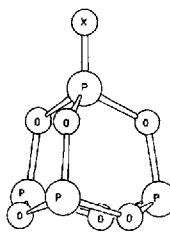
A. J. Kirby* 573–576

Die Nachahmung von Enzymen

F.-Q. Liu, A. Kuhn,
R. Herbst-Irmer, D. Stalke,
H. W. Roesky* 577–578

Molekulare Festkörper als Liganden in der Metallorganischen Chemie:
[$\text{Cp}_6^*\text{Ti}_6\text{Na}_7\text{F}_{19} \cdot 2\text{thf}$] ($\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$) und [$\text{Cp}_4^*\text{Ti}_4\text{Mg}_2\text{F}_{12} \cdot 7\text{thf}$], Bindeglieder zwischen ionischen Feststoffen und metallorganischen Verbindungen

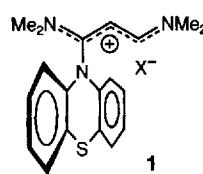
Bereits auf der Basis des Ladungsübertrags bei Substitution lassen sich die gegenüber der Stammverbindung P_4O_6 veränderten P-O-Bindungslängen in Phosphoroxiden und -oxidsulfiden des Typs $\text{P}_4\text{O}_6\text{X}$ ($\text{X} = \text{O}$ bzw. S, Strukturbild rechts) theoretisch deuten. Mit dem stark elektronenschiebenden Substituenten N^- sollten sich die beobachteten Effekte umkehren.



M. Mühlhäuser, B. Engels,
C. M. Marian, S. D. Peyerimhoff*,
P. J. Bruna, M. Jansen 578–581

Einfluß der Ladungsverteilung auf die Bindungslängen im P_4O_6 -Gerüst von Verbindungen des Typs $\text{P}_4\text{O}_6\text{X}$

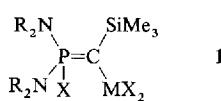
Nahezu orthogonal zum Vinamidiniumsystem und damit elektronisch von diesem „abgekoppelt“ ist die Phenothiazineinheit in Salzen des Typs **1**. Durch Blitzlichtanregung von **1** wird Ladung vom Phenothiazin- auf den Vinamidiniumteil übertragen, wodurch ein relativ langlebiger T_1 -Zustand, wahrscheinlich das Kationdiradikal, entsteht. $\text{X}^- = \text{BF}_4^-$, ClO_4^- .



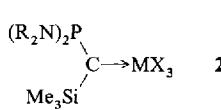
A. Ehmann, R. Gompper*,
H. Hartmann, T. J. J. Müller,
K. Polborn, R. Schüz 581–584

Phenothiazinyl-substituierte Cyanine – Modellverbindungen für molekulare Schalter

Je nach Art des Substituenten am Metallzentrum entstehen aus dem Phosphanylcarben ($\text{R}_2\text{N}_2\text{P}=\text{CSiMe}_3$) ($\text{R} = c\text{-C}_6\text{H}_{11}$) und Lewis-Säuren MX_3 ($\text{M} = \text{Al, Ga, In}$) unter 1,2-Addition C-substituierte Phosphor-Ylide **1** ($\text{X} = \text{Me}$) oder Carben-Lewis-Säure-Addukte **2** ($\text{X} = \text{Cl}$). Die Produktbildung wird dabei von thermodynamischen und sterischen Effekten gesteuert.

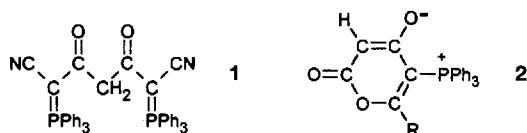


A. H. Cowley*, F. P. Gabbaï,
C. J. Carrano, L. M. Mokry,
M. R. Bond, G. Bertrand* 584–586

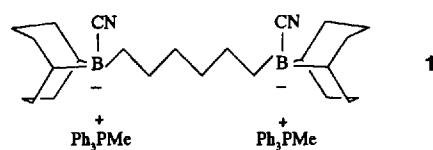


Reaktivität eines Phosphanylcarbens (λ^5 -Phosphaacetylen) gegenüber Lewis-Säuren: Strukturen des ersten Carben-Gallium-Komplexes und eines C-Gallyl-substituierten Phosphor-Ylids

Lineare Neutralverbindungen **1** oder zwitterionische Heterocyclen **2** entstehen bei der Reaktion von C_3O_2 mit Phosphor-Ylidien $Ph_3P=CHX$ ($X = CN$ bzw. $COMe$, $COPh$), die ein H-Atom am ylidischen C-Atom tragen, ausschließlich. Im Gegensatz zu früheren Untersuchungen konnten weder Wittig-Reaktionen noch die Bildung von Cyclobutandionen beobachtet werden.



Luft- und hydrolysebeständig ist die Cyanoborat-Wirtverbindung **1**, die mit Furan je nach Wassergehalt ein flüssiges oder ein festes Clathrat bildet. Die Röntgenstrukturanalyse des festen Clathrals zeigt, daß im Kristall neuartige $C-H \cdots \pi$ (Heteroaren) $\cdots H-C$ -Wechselwirkungen sowie $CN \cdots H-C(P)-Anion-Kation$ -Wechselwirkungen vorliegen.



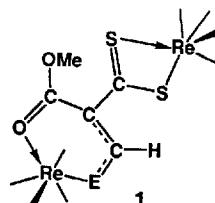
L. Pandolfo*,
G. Facchin*, R. Bertani,
P. Ganis, G. Valle 586–588

Reaktionen von C_3O_2 mit stabilisierten Triphenylphosphoranen $Ph_3P=CHX$ ($X = CN, COMe, COPh$)

R. Hunter*, R. H. Haueisen,
A. Irving 588–591

Das erste Wasser-abhängige flüssige Clathrat: Nachweis einer $C-H \cdots \pi$ (Heteroaren) $\cdots H-C$ -Wechselwirkung im Festkörper durch Röntgenstrukturanalyse

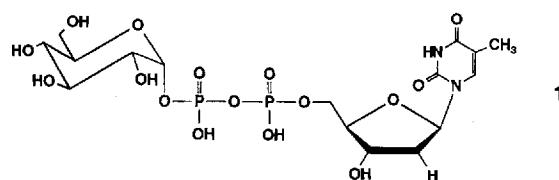
Zuerst eine funktionalisierte C-C-, danach eine C-E-Bindung ($E = O, S$) werden am Propensäuremethylesterliganden in der Titelverbindung unter Bildung von **1** geknüpft, wenn man das Edukt mit CS_2 und dann mit Pyridinoxid oder Ethylensulfid umsetzt. Dabei inseriert das CS_2 -Molekül ausschließlich in die $Re-C_\alpha$ -Bindung des Edukts, das O- oder S-Atom in die $Re-C_\beta$ -Bindung des Zwischenprodukts.



R. D. Adams*, L. Chen,
W. Wu 591–592

Reaktionen an beiden Enden eines dimetallierten Olefins: CS_2 -Insertion in und Atom-Transfer-Reaktionen von $[Re(CO)_4\{trans-\mu-HC=C(CO_2Me)\}Re(CO)_4(NCMe)]$

Die Herstellung primärer Nucleotidzucker wie **1** mit der Saccharose-Synthase, einer pflanzlichen Glycosyltransferase, schafft eine Alternative zum Einsatz hochspezifischer Pyrophosphorylasen in der enzymatischen Synthese. Mit einem Enzym-Membran-Reaktor kann sogar eine kontinuierliche Synthese im präparativen Maßstab durchgeführt werden.



A. Zervosen, L. Elling,
M.-R. Kula* 592–593

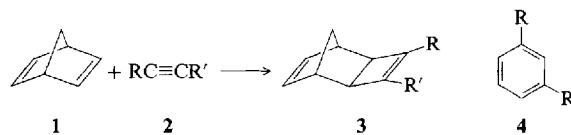
Kontinuierliche enzymatische Synthese von 2'-Desoxythymidin-5'-(α -D-glucopyranosyl)diphosphat

Die Kopplung eines lichtinduzierten Elektronentransfers innerhalb eines Proteins mit chemischen Umsetzungen gelang mit der durch Eosinisothiocyanat modifizierten Glutathion-Reduktase. Der Farbstoffsubstituent fungiert dabei als Auslöser für den Elektronentransfer und als „Relais“ im Proteingerüst, das die Kommunikation mit dem Redoxzentrum, an dem oxidiertes Glutathion reduziert wird, erleichtert.

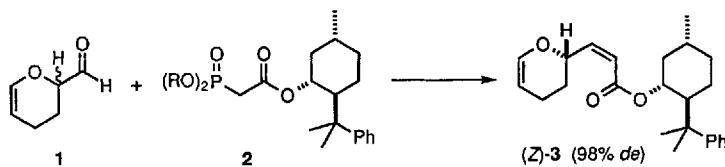
I. Willner*, E. Zahavy 594–595

Die Aktivierung von Glutathion-Reduktase durch Licht: ein neuartiger Ansatz für die Entwicklung von Redox-Photoenzymen

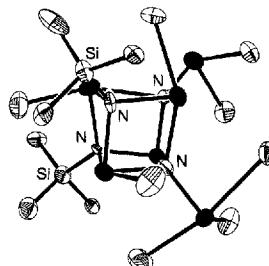
Die ersten durch einen neutralen Ru-Komplex katalysierten C-C-Verknüpfungen sind die Umsetzungen von Norbornen und Norbornadien **1** mit unterschiedlich substituierten Ethinen **2** in Gegenwart von $[\text{Cp}^*\text{RuCl}(\text{cod})]$. Mit terminalen Ethinen ($\text{R}' = \text{H}$) und **1** entstehen neben den $[2+2]$ -Cycloaddukten **3** unerwartet auch 1,3-disubstituierte Benzolderivate **4**.



Mit Diastereoselektivitäten bis zu 98 % *de* gelingt die kinetische Racematspaltung des Acrolein-Dimers **1** durch Reaktion mit chiralen Phosphonaten **2**. Abhängig von den Substituenten der Phosphorylgruppe ($\text{R} = \text{CF}_3\text{CH}_2, \text{C}_2\text{H}_5$) können (*E*)-**3** oder (*Z*)-**3**, die beide vielseitige Synthesebausteine sind, als Hauptprodukte erhalten werden. Bei (*Z*)-**3** dominiert das (*S*)-Isomer, bei (*E*)-**3** das (*R*)-Isomer.



Weiß, schwer löslich und feuchtigkeitsempfindlich ist die Titelverbindung (Bild rechts), die nahezu quantitativ aus SbCl_3 und $\text{N}(\text{SiMe}_3)_3$ entsteht. Im Heterocubangerüst hat nur das N-Atom mit dem koordinierten SbCl_3 -Molekül Nitridcharakter, die anderen drei N-Atome mit SiMe_3 - und SbCl_2 -Substituenten dagegen Imidcharakter.



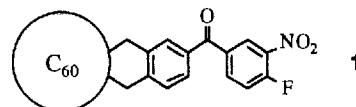
T.-A. Mitsudo*, H. Naruse, T. Kondo, Y. Ozaki, Y. Watanabe* 595–597

Rutheniumkomplex-katalysierte $[2+2]$ -Cycloaddition von Norbornen- mit Ethin-derivaten

T. Rein*, N. Kann, R. Kreuder, B. Gangloff, O. Reiser* 597–599

Kinetische Enantiomerentrennung des Acrolein-Dimers durch asymmetrische Horner-Wadsworth-Emmons-Reaktionen

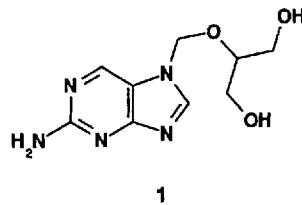
Buckminsterfulleren-Derivate mit chromophoren, elektrophoren oder ionophoren Einheiten sind über die Schlüsselverbindung **1** in sehr guten Ausbeuten zugänglich. Dazu wird **1** mit aliphatischen oder aromatischen Aminen umgesetzt. **1** ist aus dem Fullerene und dem Vorläufer eines entsprechend substituierten *o*-Chinodimethans erhältlich.



A. Gügel, A. Kraus, J. Spickermann, P. Belik, K. Müllen* 601–603

Buckminsterfulleren-Addukte von *ortho*-Chinodimethanen

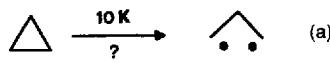
Zu einer neuen Klasse antiviral wirkender Verbindungen gehört das Purinderivat **1**, das gute antiherpetische Wirkung in In-vitro-Testsystemen zeigt. Es belegt damit, daß auch an N7 acyclisch substituierte Purine, genauso wie die natürlichen Purinnucleoside mit cyclischem Rest an N9, wirksam sein können.



G. Jähne*, H. Kroha, A. Müller, M. Helsberg, I. Winkler, G. Gross, T. Scholl 603–605

Regioselektive Synthese und antivirale Wirksamkeit von an N7 acyclisch substituierten Purinnucleosid-Analoga

Wie ist es möglich, eine „thermische“ Ringöffnung von Cyclopropan [Gl. (a)] und Cyclopropen bei extrem tiefer Temperatur (10 K) zu erreichen? Eine Antwort auf diese Frage wird in dieser Arbeit gegeben.



G. Maier*, S. Senger 605–606

Ringöffnung von Cyclopropan bei 10 K

* Korrespondenzautor

Organisch-chemisches Grundpraktikum unter Berücksichtigung der Gefahrstoffverordnung · T. Eicher, L.-F. Tietze	<i>A. Merz</i>	607
Applied Laser Spectroscopy. Techniques, Instrumentation, and Applications · D. L. Andrews	<i>N. Ernsting</i>	608
Electron Paramagnetic Resonance of d Transition Metal Compounds · F. E. Mabbs, D. Collison	<i>R. Kirmse</i>	609
Qualitative and quantitative Dünnschichtchromatographie · H.-P. Frey, K. Zieloff	<i>H. E. Hauck</i>	609
Relationships between Structure and Function of Cytochrome P-450 – Experiments, Calculations, Models · K. Ruckpaul, H. Rein	<i>W. N. Kühn-Velten</i>	610
Solid Supports and Catalysts in Organic Synthesis · K. Smith	<i>O. Reiser</i>	611
Charge Transfer Photochemistry of Coordination Compounds · O. Horváth, K. L. Stevenson	<i>R. Billing</i>	611
Biotechnology. Vol. 2. Genetic Fundamentals and Genetic Engineering · H.-J. Rehm, G. Reed	<i>D. Blohm</i>	612
Nanostructures Based on Molecular Materials · W. Göpel, C. Ziegler	<i>T. Bein</i>	613

Autorenregister und Konkordanz A–35**Neue Produkte A–23****Vorschau A–36****Wer? Was? Wo? A–27**

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

In den nächsten Heften werden unter anderem folgende Aufsätze erscheinen:

Die Strukturkorrelationsmethode und Reaktionswege für pentakoordinierte Metallkomplexe
T. Auf der Heyde

Stereokontrollierte Synthese von Oligonucleosidphosphorothioaten
W. J. Stec

Fluorierte Isocyanide – mehr als Liganden mit ungewöhnlichen Eigenschaften
D. Lenz

Digitalis-Forschung in Berlin-Buch – Rückblick und Ausblick
K. R. H. Repke et al.

Sind polare Organometallverbindungen „Carbanionen“? Der Gegenion-Einfluß auf Struktur und Energie von Alkalimetallverbindungen
P. von R. Schleyer und C. Lambert

Cyclodextrine als Bausteine supramolekularer Strukturen und Funktionseinheiten
G. Wenz

Chemische Analyse von anorganischen und organischen Oberflächen und dünnen Schichten mit der statischen Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie (TOF-SIMS)
A. Benninghoven

Geschwindigkeit der Kation-Nucleophil-Reaktionen – Reaktivitätsskalen als Ordnungsprinzip polarer organischer und metallorganischer Reaktionen
H. Mayr und M. Patz

Sterisch stabilisierte Vesikel
D. D. Lasic

Über Peptidyl-Prolyl-*cis/trans*-Isomerasen und ihre Effektoren
G. Fischer