

ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

1994
106/11

Seite 1179–1260

TITELBILD

Das Titelbild zeigt einen Maronenröhrling und in der rechten Bildhälfte im Vordergrund die chemische Formel von Badiion A, einem Hutfarbstoff dieses Pilzes. In der Formel sind identische Teilstrukturen in gelb und grün hervorgehoben, die mit dem von M. Wagener und J. Gasteiger auf den Seiten 1245 ff. vorgestellten genetischen Computeralgorithmus, dessen Schritte links schematisch gezeigt sind, identifiziert wurden. Dieses Verfahren erleichtert Substanzvergleiche, wie sie unter anderem bei der Analyse biologischer Aktivität, der Aufklärung von Biosynthesewegen und der Identifizierung an einem Reaktionsgeschehen beteiligter Atome von Bedeutung sind. Die Aufnahme des Pilzes wurde von W. Steglich, München, zur Verfügung gestellt.



AUFSÄTZE

Inhalt

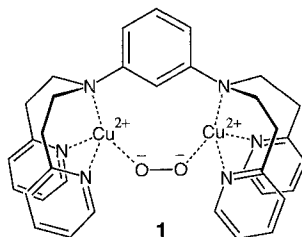
Das Gegenion beeinflusst den Verlauf ionischer metallorganischer Reaktionen oft erheblich. Die Verbindungen aus (Alkali)Metall-Ionen und „Carbanionen“ liegen in Lösung als oligomere Aggregate, als Kontakt- oder als solvensgetrennte Ionenpaare vor. Dabei verändert das Kation die elektronische und die räumliche Struktur des Anions durch Ladungslokalisierung und Pyramidalisierung. Nur durch ab-initio-Rechnungen können Ergebnisse erhalten werden, mit denen die intrinsischen, d. h. nicht durch Solvation und Aggregation verfälschten Gegenioneneinflüsse auf die Strukturen carbanionischer Reste beschrieben und innerhalb einer Hauptgruppe verglichen werden können.

C. Lambert,
P. von R. Schleyer* 1187–1199

Sind polare Organometallverbindungen „Carbanionen“? Der Einfluß des Gegenions auf Struktur und Energie von Organoalkalimetallverbindungen

HIGHLIGHTS

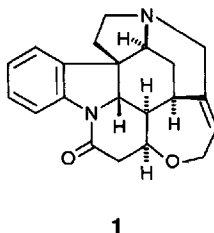
Bislang unerreichte Geschwindigkeiten bei der Hydrolyse von Amiden erzielt der $\text{Cu}_2(\text{O}_2)$ -Komplex **1**, der Dimethylformamid in Sekunden in das Formiat-Ion umwandelt (die Halbwertszeit von Amiden in Wasser beträgt meist mehrere Jahre!), wobei die interagierenden Cu-Ionen eine wichtige Rolle spielen. Solche einfachen Modellsysteme können sowohl Einblicke in die Struktur-Wirkungs-Beziehungen von Enzymen gewähren als auch zur Entwicklung hochaktiver Katalysatoren führen.



M. W. Göbel* 1201–1203

Zweikernige Metallkomplexe als effiziente Vermittler biochemisch relevanter Hydrolysereaktionen

Bis zu 100 000mal höhere Gesamtausbeuten als die erste und für ca. 40 Jahre einzige Strychnin-Totalsynthese von Woodward et al. (28 Stufen) liefern die vier neuen Totalsynthesen des Naturstoffs, deren Strategien und Schlüsselreaktionen in diesem Beitrag diskutiert werden. Bei einer der Routen entsteht Strychnin **1** enantioselektiv, eine erreicht das Zielmolekül bereits in 15 Stufen.

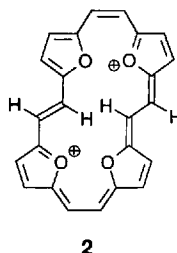
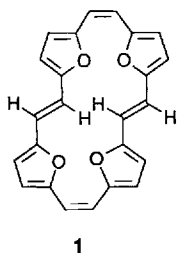


U. Beifuss* 1204–1209

Neue Totalsynthesen von Strychnin

ZUSCHRIFTEN

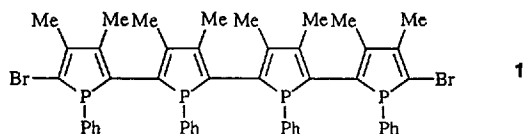
Hochdynamisch und antiaromatisch bzw. relativ unbeweglich und aromatisch sind das [24]Porphyrinogen **1** und dessen Oxidationsprodukt [22]Porphyrin-Dikation **2**. Obwohl beide Verbindungen in der *cis,trans,-cis,trans*-Konfiguration vorliegen, sind im Vergleich zu **1** die inneren Perimeterprotonen von **2** um ca. 20.5 ppm zu höherem, die äußeren dagegen um ca. 8.4 ppm zu tieferem Feld verschoben.



G. Märkl*, H. Sauer,
P. Kreitmeier, T. Burgemeister,
F. Kastner, G. Adolin,
H. Nöth, K. Polborn 1211–1213

Tetraoxa[22]porphyrin(2.2.2.2)-Dikation
und Tetraoxa[24]porphyrinogen(2.2.2.2)

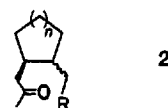
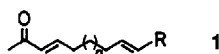
Der einfache Brom-Lithium-Austausch in einem 2,5-Dibromphosphol, bei dem das entsprechende 2-Lithio-Derivat entsteht, eröffnet Wege zu zweifach funktionalisierten Biphospholen – die selbst wiederum vielversprechende Synthesebausteine sind – und zum präzedenzlosen, α -verknüpften Quaterphosphol **1**.



E. Deschamps, L. Ricard,
F. Mathey* 1214–1217

Auf dem Weg zu Polyphospholen: Synthese
und Struktur eines α -verknüpften Quaterphosphols

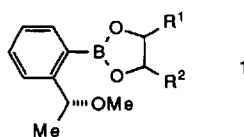
Jetzt sind auch Sonnenlicht-induzierte Reduktionen möglich. Das Photosystem, mit dem sichtbares Licht absorbiert und dann Elektronen von einem Elektronendonator D über einen Elektronenacceptor A auf ein Substrat übertragen werden können, besteht aus D = Ph_3P und A = Dicyananthracen. Als Substrate wurden die Enone **1** gewählt, die nach Reduktion zum freien Radikal-Anion zu **2** cyclisieren, was übrigens eine weniger giftige Variante zur Zinnhydrid-Cyclisierung ist. R = CN, CO_2Et ; n = 1, 2.



G. Pandey*,
S. Hajra 1217–1218

Ein neues Photosystem zur Anregung von
Elektronentransfer-Reduktionen mit sichtbarem Licht: β -Aktivierung von α,β -ungesättigten Ketonen für radikalische Cyclisierungen

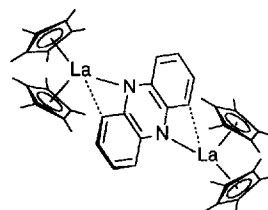
Ein bemerkenswert einfaches Arylboronsäure-Reagens zur Derivatisierung von Diolen ermöglicht die ^1H -NMR-spektroskopische Bestimmung der optischen Reinheit von Diolen über die Ester **1**. Dieses Verfahren könnte große Bedeutung erlangen, da enantioselektive Dihydroxylierungen zunehmend für asymmetrische Synthesen verwendet werden.



K. Burgess*,
A. M. Porte 1218–1220

Ein Reagens zur Bestimmung der optischen
Reinheit von Diolen über die Bildung diastereomerer Arylboronsäureester

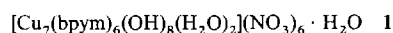
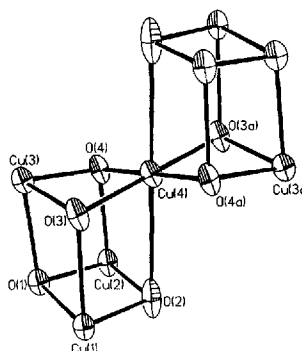
Das Chinoxalin- und das Phenazin-Dianion lassen sich jeweils durch zwei Lanthanocen-Einheiten stabilisieren. Dies führt zu neuartigen zweikernigen Seltenerdmetallkomplexen mit kurzen La-C- und La-N-Kontakten, die den entsprechenden Metall-Ligand-Kontakten in „aromatischen Alkalimetallamiden“ ähneln. Rechts ist der Phenazinkomplex gezeigt.



J. Scholz*, A. Scholz,
R. Weimann, C. Janiak,
H. Schumann 1220–1223

N-Heteroaren-Dianionen als antiaromatische Brückenliganden zwischen zwei Lanthanocen-Einheiten

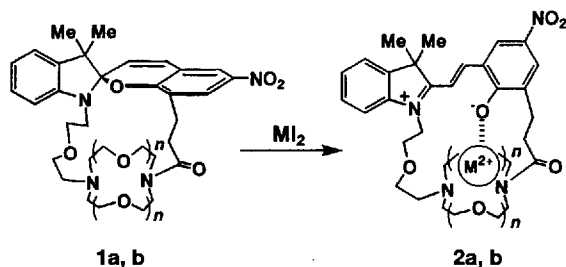
Ein energetisch tiefliegender Oktett-Grundzustand und ferromagnetische Austauschwechselwirkungen zwischen sieben Cu^{II} -Ionen charakterisieren das magnetische Verhalten des komplexen Kations in **1**, dessen strukturell neuartiges $\text{Cu}_7(\text{OH})_8$ -Gerüst im Bild rechts wiedergegeben ist. bpym = 2,2'-Bipyrimidin.



J. A. Real, G. De Munno,
R. Chiappetta, M. Julve*,
F. Lloret, Y. Journaux,
J.-C. Colin, G. Blondin 1223–1225

Strukturelle und magnetische Charakterisierung eines neuen, siebenkernigen Hydroxo-verbrückten Kupfer(II)-Clusters mit einem Zentralgerüst aus zwei eckenverknüpften Würfeln

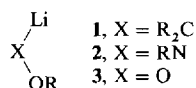
Bereits durch ein Äquivalent Ca^{2+} - und Sr^{2+} -Ionen wird die Isomerisierung der farblosen Spirobenzopyrane **1a** ($n=1$) bzw. **1b** ($n=2$) zu den farbigen Merocyaninen **2** induziert. Verbindungen des Typs **1** wirken daher als ionenselektive chemische Sensoren.



M. Inouye*, Y. Noguchi,
K. Isagawa 1226–1228

Effiziente und selektive Farbgebung cryptandartiger Spirobenzopyran-Kronenether durch Komplexierung mit Erdalkalimetall-Kationen

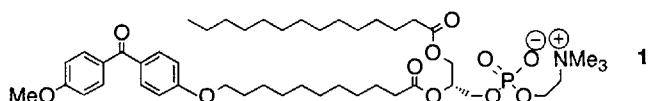
Als O-Analoga von Carbenoiden 1 und Nitrenoiden 2 können nach quantenchemischen Rechnungen lithiierte Hydroperoxide **3** aufgefaßt werden. Diese „Oxenoide“ sind stärker elektrophil als die entsprechenden nicht lithiierten Derivate und können metallorganische Verbindungen $\text{R}'\text{M}'$, darunter auch Cuprate, unter milden Bedingungen in Alkohole umwandeln.



G. Boche*, F. Bosold,
J. C. W. Lohrenz 1228–1230

Der oxenoide Charakter metallierter Hydroperoxide $\text{O}(\text{M})\text{OR}$: Oxidation von metallorganischen Verbindungen $\text{R}'\text{M}'$ zu $\text{R}'\text{OH}$ unter milden Bedingungen

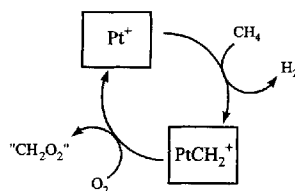
Auch „halbierte“ Sondenmoleküle 1 können, wie ihre membrandurchspannenden Analoga, als Bestandteil von Phospholipidvesikeln mit sehr hoher Selektivität die Endpositionen der Phospholipidketten und des Cholesterins angreifen – vorausgesetzt, Cholesterin ist in großen, in der Zelle jedoch durchaus üblichen Anteilen (über 30 Mol-%) zugegen.



S. B. Fredriksen, V. Dollé,
M. Yamamoto,
Y. Nakatani*, M. Goeldner,
G. Ourisson 1230–1232

Selektivitätserhöhung einer einfachen photosensitiven Sonde in Gegenwart großer Mengen Cholesterin

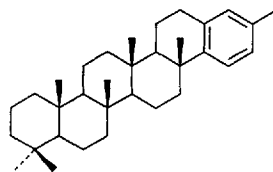
Die erste katalytische oxidative Aktivierung von Methan in der Gasphase gelang unter Hochvakuumbedingungen mit durch Laserdesorption erzeugten Pt^+ -Ionen. In Gegenwart von O_2 werden zu 65 % Produkte „ CH_2O_2 “ auf der Oxidationsstufe der Ameisensäure, zu 25 % Formaldehyd und zu 10 % Methanol gebildet. Das Bild rechts zeigt den wesentlichen Teil des recht komplexen Katalysezyklus.



R. Wesendrup, D. Schröder,
H. Schwarz* 1232–1235

Katalytische, Pt^+ -vermittelte Oxidation von Methan mit molekularem Sauerstoff in der Gasphase

Aus Sedimenten und Ölschiefern lassen sich eine Reihe neuartiger Kohlenwasserstoffe isolieren, die als Cyclisierungsprodukte regulärer all-*trans*-Polyprenole (bis C_{45} !) aufzufassen sind. Entsprechende Reaktionen sind in lebenden Organismen unbekannt. Eines dieser „molekularen Fossilien“ ist rechts gezeigt.



P. Schaeffer, J. Poinso, V. Hauke, P. Adam, P. Wehrung, J.-M. Trendel, P. Albrecht*, D. Dessort, J. Connan 1235–1238

Neue optisch aktive Kohlenwasserstoffe in Sedimenten: Hinweise auf eine weitgehende biologische Cyclisierung höherer regulärer Polyprenole

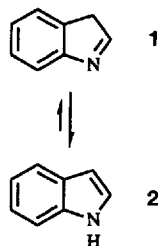
Enantiomerenrein konnte das C_2 -symmetrische Tetrahydrofuranpentamer 1 auf einer konvergenten Syntheseroute hergestellt werden. Verbindungen dieses Typs könnten für den Aufbau von synthetischen Ionenkanälen aus Polyetherhelices von Interesse sein. TBDPS = *t*BuPh₂Si.



U. Koert*, M. Stein, K. Harms 1238–1240

Eine konvergente Synthese von 2,5-*trans*-verknüpften Oligo(tetrahydrofuranen), potentiellen Bausteinen einer Ionenkanal-aktiven Polyetherhelix

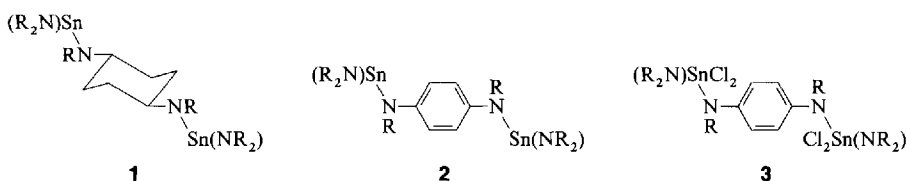
Bemerkenswert stabil in schwach basischer wässriger Lösung ist das nun erstmals nachgewiesene 3*H*-Isomer 1 von Indol 2 ($\tau \approx 100$ s bei pH ≈ 9 und 25 °C). Die Gleichgewichtskonstante pK_T der Tautomerisierung von 2 zu 1 beträgt 5.8 ± 0.2 , d. h., die Gleichgewichtskonzentration von 1 liegt im Bereich von 1 bis 2 ppm. Die Tautomerisierung wird durch Säure und, weniger effizient, durch Base katalysiert.



I. G. Gut, J. Wirz* 1240–1243

3*H*-Indol

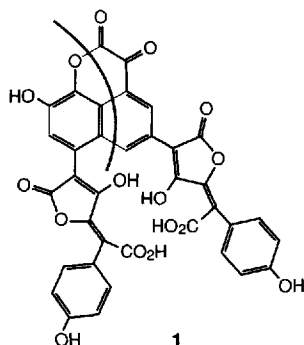
Zwei *trans*-angeordnete $\text{Sn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ -Einheiten, die durch einen 1,4-diaminosubstituierten Cyclohexan- oder Benzolring verbunden sind, so können die ersten heteroleptischen Bistannylene 1 bzw. 2 ($\text{R} = \text{SiMe}_3$) beschrieben werden. Der Austausch der $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ -Gruppen gegen Aryloxyreste erfolgt bei Zugabe von $\text{Sn}(\text{OAr})_2$ zu 1 und 2; die Umsetzung von 2 mit SnCl_2 liefert überraschend die Redoxprodukte 3 und metallisches Zinn.



H. Braunschweig, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert*, L. J.-M. Pierssens 1243–1245

Synthese, Strukturen und Reaktionen zweier Bis(diaminostannylene) und eines Bis(diaminogermylens) mit zentralem C_6 -Ring

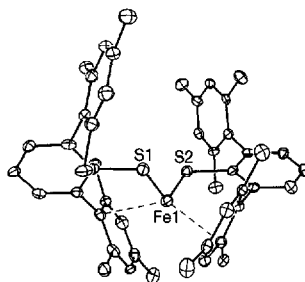
Mit einem genetischen Algorithmus, einem Computerprogramm, das Anpassungsmechanismen der Natur imitiert, kann die größte gemeinsame Teilstruktur zweier Moleküle bestimmt werden. Damit können geeignete Ausgangsmaterialien für ein Synthesziel gesucht werden. Die Bestimmung der größten Teilstruktur, die zweimal innerhalb eines Moleküls vorkommt, führt zu mehrfach einsetzbaren Synthesebausteinen für eine kurze und konvergente Synthese, wie am Badian A 1 illustriert wird.



M. Wagener, J. Gasteiger* 1245–1248

Die Bestimmung größter deckungsgleicher Teilstrukturen mit einem genetischen Algorithmus: Anwendung in der Syntheseplanung und zur strukturellen Analyse biologischer Aktivität

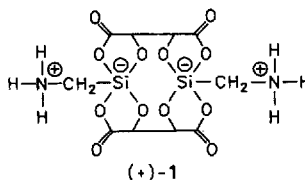
Koordinationszahl zwei, zehn Valenzelektronen und stark abgewinkelte Liganden aufgrund schwacher sekundärer Wechselwirkungen mit den Mesityl-substituenten – diese charakteristischen Merkmale sind bei einem der zwei ersten Thiolatokomplexe mit dikoordinierten Fe^{II} -Zentren im Bild rechts zu sehen. Solch niedrig durch Schwefelliganden koordinierte Fe-Zentren sind aufgrund der Struktur des FeMo-Cofaktors der Nitrogenase im Kristall von Interesse.



J. J. Ellison,
K. Ruhlandt-Senge,
P. P. Power* 1248–1250

Synthese und Charakterisierung von Thiolatokomplexen mit zweifach koordiniertem Eisen(II)

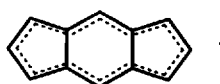
Stereospezifisch und überraschend einfach war das erste zwitterionische $\lambda^5\text{Si}$, $\lambda^5\text{Si}'$ -Disilicat (+)-1 aus $(\text{EtO})_3\text{SiCH}_2\text{NH}_2$ und (R,R) -(+)-Weinsäure in wässriger Lösung herzustellen. Wegen der beiden chiralen $\text{Si}(\text{OO})_2\text{C}$ -Einheiten und der vierzähligen Tartratliliganden ist der Zweikernkomplex 1 optisch aktiv.



R. Tacke*, M. Mühleisen,
P. G. Jones 1250–1252

Das erste zwitterionische, optisch aktive Disilicat mit pentakoordiniertem Silicium

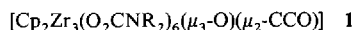
D_{2h} -symmetrisch mit delokalisiertem π -Elektronensystem ist *s*-Indacen 1 im Grundzustand, obwohl es formal antiaromatisch ist. Dies ist das übereinstimmende Ergebnis von ab-initio-MO-Rechnungen auf hohem Niveau und Dichtefunktionalrechnungen und deckt sich mit der bekannten Struktur von 1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-*s*-indacen.



R. H. Hertwig,
M. C. Holthausen, W. Koch*,
Z. B. Maksić 1252–1254

s-Indacen: ein delokalisiertes, formal antiaromatisches 12π -Elektronensystem

Durch reduktive Kupplung von koordiniertem CO ohne zusätzliche Reduktionsmittel wurden gleichzeitig ein μ_2 -Ketenyliden- und ein μ_3 -Oxoligand in der Koordinationssphäre von Zirkonium erzeugt, und zwar bei der Bildung von 1 aus $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CO})_2]$ und $[\text{Zr}(\text{O}_2\text{CNR}_2)_4]$ ($\text{R} = \text{Et}, i\text{Pr}$). 1 spaltet aus CO_2 und Aceton den Sauerstoff ab, wobei der Ketenyliden- gegen einen μ_2 -Oxoliganden ausgetauscht wird.



F. Calderazzo, U. Englert,
A. Guarini, F. Marchetti,
G. Pampaloni*,
A. Segre 1254–1256

$[\text{Zr}_3\text{Cp}_2(\text{O}_2\text{CN}i\text{Pr}_2)_6(\mu_3\text{-O})(\mu_2\text{-CCO})]$, der erste strukturell charakterisierte Ketenyliden-Komplex; ein Modell für die reduktive CO-Spaltung an Metalloberflächen

• Korrespondenzautor

BÜCHER

Fritz Haber – Chemiker, Nobelpreisträger, Deutscher, Jude • D. Stoltzenberg

B. Cornils 1257

Asymmetric Synthesis of Natural Products • A. Koskinen

K. Krohn 1259

Medicinal Chemistry. The Role of Organic Chemistry in Drug Research •
C. R. Ganellin, S. M. Roberts

G. Schmidt 1260

Autorenregister und Konkordanz A-103

Vorschau A-104

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