

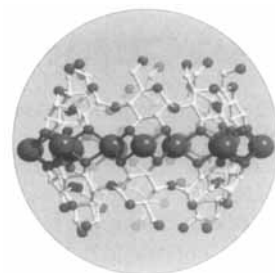
ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

1994
106/18
Seite 1871–1978

TITELBILD

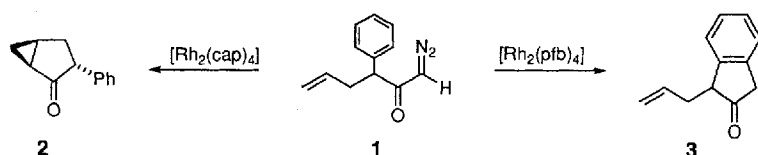
Das Titelbild zeigt einen Komplex aus 16 Pb^{2+} -Ionen (blau) und zwei 16fach deprotonierten γ -Cyclodextrin-Tori (rot: O-Atome), in dem jedes Alkoxid-O-Atom verbrückend an zwei Bleiatome koordiniert ist. Dabei resultiert ein achtstrahliger Pb^{2+} -Stern, die Diolatreste stehen sich genau gegenüber, und für die innenliegenden Pb^{2+} -Ionen ergibt sich eine 4+2-Koordination. Der Komplex entsteht in Gegenwart eines *Unterschusses* an Pb^{2+} , was auf einen kooperativen Bildungsmechanismus hinweist. Mehr über dieses ästhetisch sehr ansprechende erste Beispiel der lange übersehenen Substanzklasse der Polymetall-Zucker-Komplexe berichten P. Klüfers und J. Schuhmacher auf den Seiten 1925 ff.



AUFSÄTZE

Inhalt

Insbesondere **Dirhodium(II)-Komplexe** katalysieren Umsetzungen von α -Diazocarbonylverbindungen (z.B. **1**). Die intermediär gebildeten Rhodium(II)-Carbenoide können Folgereaktionen wie Cyclopropanierungen und Insertionen in C-H-Bindungen eingehen (z.B. Bildung von **2** bzw. **3**; cap = Caprolactamat, pfb = Perfluorbutyrat). Mechanistische Betrachtungen zu den genannten Reaktionen machen die Ergebnisse der reichhaltigen Untersuchungen verständlich.



A. Padwa*, D. J. Austin 1881–1899

Übergangsmetallkatalysierte Reaktionen von α -Diazocarbonylverbindungen – Einfluß der Liganden auf die Chemoselektivität

Die ideale Sonde zum Überprüfen von **Atmosphärenmodellen** ist das OH-Radikal, das primär als Folgeprodukt der Ozonphotolyse entsteht. Seine Folgereaktionen sind zum Teil Kreisprozesse unter Beteiligung von CO , CH_4 und NO_x , bei denen OH-Radikale rückgebildet werden. Aus diesem Grund ist die OH-Konzentration ein empfindliches Maß für die Atmosphärenzusammensetzung, ihre Bestimmung allerdings ist auch eine große Herausforderung für die Analytik.

F. J. Comes* 1900–1910

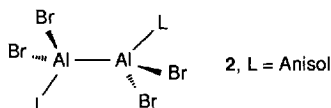
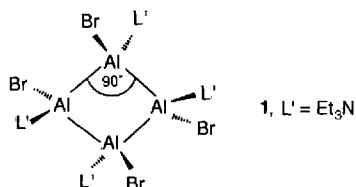
Recycling auch in der Erdatmosphäre: das OH-Radikal – seine Bedeutung für die Chemie der Atmosphäre und die Bestimmung seiner Konzentration

Eine wesentlich erweiterte Anwendung der Antikörpertechnik verspricht eine Methode, mit der große Mengen an unterschiedlichen Antikörpermolekülen gebildet werden können, ohne auf die Immunisierung von Tieren angewiesen zu sein. Dabei werden durch Expression auf der Oberfläche von Phagen Antikörper hergestellt, die spezifisch Doppelstrang-DNA erkennen können – ein weiterer Erfolg einer Methode, die noch immense Entwicklungsmöglichkeiten in sich birgt.

M. Famulok*,
D. Faulhammer 1911–1914

Spezifische Bindung von Antikörpern an DNA mit kombinatorischen Antikörper-Bibliotheken

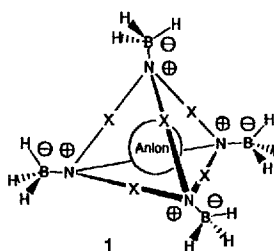
Chemie unter extremen Bedingungen ermöglichte die Synthese von **1** und **2**. Durch Cokondensation von Al-Atomen und HBr erhaltenes AlBr lieferte durch Variation des Abfangreagens und der Reaktionstemperatur die beiden ersten bei Raumtemperatur isolierbaren Aluminium(I)- und Aluminium(II)-halogenide.



J. J. Schneider* 1914–1916

Anorganische Synthesechemie von und mit Hochtemperaturspezies am Beispiel subvalenter Aluminiumhalogenide

Schwierig, aber nicht unmöglich! Zwar sind Anionen groß, koordinativ gesättigt und daher bindungsträge, doch können sie mit neuartigen, eigens dafür synthetisierten Coronanden und Cryptanden, die hinreichend groß sind sowie ionische, Lewis-Säure- oder Dipolgruppen enthalten, effizient und selektiv komplexiert werden. Als Wirte wurden unter anderem modifizierte Carborane und Kronenether sowie tricyclische Boran-Amin-Addukte (wie zur Bildung von **1**) verwendet.



D. E. Kaufmann*,
A. Otten 1917–1918

Auf der Suche nach selektiven, neutralen Anionen-Rezeptoren

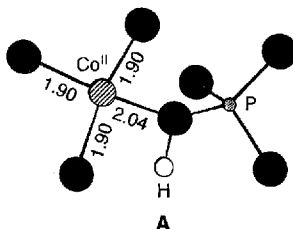
ZUSCHRIFTEN

Ein Flechtwerk fadenförmiger Kohlenstoffpolymere, die keine zweidimensionale Schicht bilden, konnte durch Transmissionselektronenmikroskopie im Ruß der Fullersensynthese im Lichtbogen neben gekrümmten polycyclischen Schichtstrukturen beobachtet werden. Beide momentan diskutierten Bildungswege von Fullerenen – via kleine Ringe, die kondensieren, oder via Makrocyclen, die isomerisieren – scheinen somit möglich. Welcher der beiden dominiert, hängt von den Reaktionsbedingungen ab.

T. Belz, H. Werner, F. Zemlin,
U. Klengler, M. Wesemann,
B. Tesche, E. Zeitler, A. Reller,
R. Schlögl* 1919–1922

Zum Mechanismus der Bildung von Fullerenen

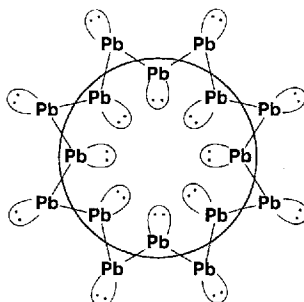
Unter betriebsnahen Bedingungen gelang die Charakterisierung der aktiven Zentren eines Co-dotierten Aluminiumphosphat-Katalysators. Dies ist ein großer Unterschied gegenüber der sonst gängigen Untersuchung von „Post-mortem“- , d.h. verbrauchten, oder „prä-natalen“ Katalysatoren, d.h. Vorstufen. Dabei wurde für die lokale Co-Umgebung des aktiven Katalysators die Struktur A ermittelt.



J. M. Thomas*,
G. N. Greaves*, G. Sankar,
P. A. Wright, J. Chen,
A. J. Dent, L. Marchese 1922–1925

Untersuchungen zur Struktur des aktiven Zentrums im sauren Feststoffkatalysator CoAPO-18

Bereits in neutraler, wäßriger Lösung deprotoniert werden Kohlenhydrate in Gegenwart geeigneter Metall-Ionen. Verbindung **1** zeigt dieses Prinzip, das bisher wohl wegen der Ähnlichkeit der primär gebildeten Niederschläge mit denen der Metallhydroxide übersehen wurde, anhand einer besonders reizvollen Struktur (rechts; die Striche stehen für Diolatobrücken, der Kreis für den Cyclodextrin-Torus).



P. Klüfers*,
J. Schuhmacher 1925–1927

Sechzehnfach deprotonierte γ -Cyclodextrin-Tori als Anionen in einem sechzehn-kernigen Blei(II)-alkoxid



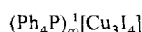
Amphotrope Wechselwirkungen und günstige sterische Verhältnisse sind die Ursache dafür, daß Komplexe aus Polyacrylsäure und kationischen Tensiden flüssigkristalline Phasen bilden, bei denen die Polymerketten in Form einer Multistrangstruktur (Bild unten) verflochten sind. Diese Komplexe entstehen nicht nur einfach durch Selbstorganisation, sondern sie haben auch interessante optische und mechanische Eigenschaften.



M. Antonietti*, J. Conrad 1927–1929

Herstellung höchstgeordneter flüssigkristalliner Phasen durch Komplexbildung von Polyacrylsäure mit kationischen Tensiden

Flächenverknüpfte Tetraeder, die in Form einer Helix angeordnet sind (Idealform unten dargestellt), kennzeichnen die Struktur des Iodocuprats **1**, das aus Ph_4PI , I_2 und Cu erhalten wurde. Von den bei Raumtemperatur identifizierten fünf Cu-Lagen sind bei tiefer Temperatur nur noch drei (langsam Abkühlen) oder vier (Abschrecken) besetzt.



1

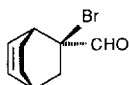


H. Hartl*,

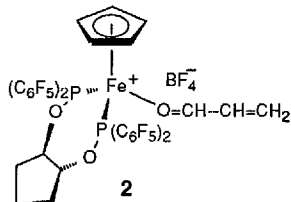
F. Mahdjour-Hassan-Abadi .. 1929–1931

$[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]_\infty[\text{Cu}_3\text{I}_4]$ – die erste Verbindung mit einer Tetraederhelix als Bauelement

Ein geeigneter CO-Ersatz sind elektronenarme, chirale Phosphanliganden, um zu effizienten Übergangsmetallkatalysatoren für die asymmetrische Diels-Alder-Reaktion zu gelangen. Dies belegt beispielsweise die Bildung von **1** mit >99% ee aus Bromacrolein und Cyclohexadien in Gegenwart von **2**.



1



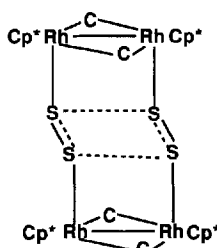
2

E. P. Kündig*, B. Bourdin,

G. Bernardinelli 1931–1934

Durch eine chirale Eisen-Lewis-Säure katalysierte asymmetrische Diels-Alder-Reaktionen

Eine neuartige, zentrosymmetrische Sesselkonformation des zentralen Rh_4S_4 -Grundgerüsts (Bild rechts) liegt in der Titelverbindung vor, deren D_{2h} -symmetrischer S_4 -Ligand die Bindungsverhältnisse von Cyclobutadien und dennoch die Struktur von freiem, berechnetem S_4 aufweist. Dieser Ligand wird durch die beiden Rh-Rh-Bindungen stabilisiert.

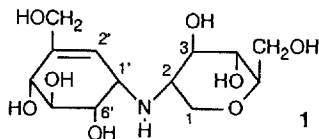


K. Isobe*, Y. Ozawa,
A. Vázquez de Miguel*,
T.-W. Zhu, K.-M. Zhao,
T. Nishioka, T. Ogura,

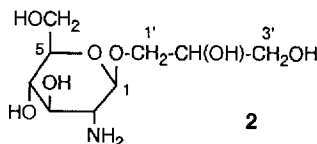
T. Kitagawa 1934–1936

$[\{\text{Rh}_2\text{Cp}_2^*(\mu\text{-CH}_2)_2\}_2(\mu\text{-S}_4)]^{2+}$, ein neues verkerniges Komplexkation mit rechteckiger S_4 -Einheit**

Als neue Leitstruktur für die Synthese von Hemmstoffen der Trehalase könnte Salbostatin **1** dienen. Dieses Pseudodisaccharid wurde zusammen mit dem Metaboliten **2** bei einer der wenigen systematischen Untersuchungen von Mikroorganismenkulturen aus der Kulturflüssigkeit einer Langzeitfermentation isoliert. Trehalaseinhibitoren wie **1** sind wichtige Wirkstoffe im Pflanzenschutz.



1



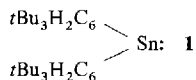
2

L. Vértessy*, H.-W. Fehlhaber,

A. Schulz 1936–1937

Der Trehalaseinhibitor Salbostatin, ein neuartiger Metabolit aus *Streptomyces albus*, ATCC 21838

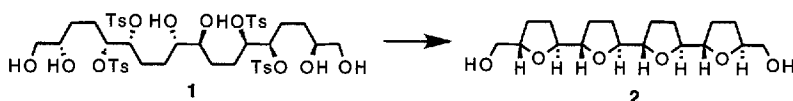
Das erste im Kristall monomere Diarylstannylene, das nicht durch Donorliganden stabilisiert wird, ist **1**. Die dunkelrote Verbindung entsteht in guter Ausbeute aus $\text{Sn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ und RLi ($\text{R} = 2,4,6\text{-}t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2$). In Lösung isomerisiert **1** zum sterisch weniger überladenen Stannylene RR'Sn ($\text{R}' = \text{CH}_2\text{C}(\text{Me})_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{tBu}_2$).



M. Weidenbruch*, J. Schlaefke,
A. Schäfer, K. Peters,
H. G. von Schnering,
H. Marsmann 1938–1939

Bis(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)stannandiyl,
ein Diarylstannylene ohne Donorstabilisie-
rung

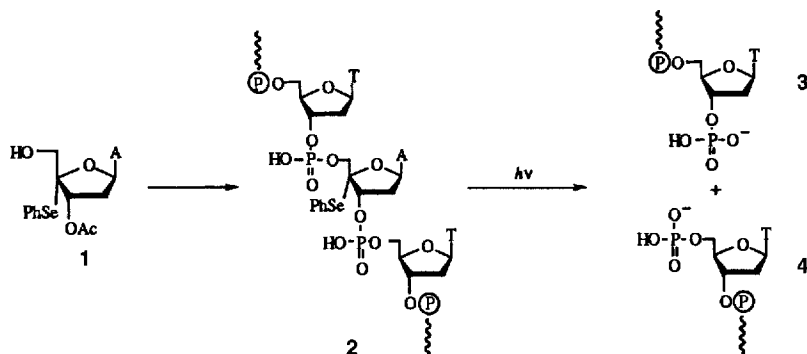
Vier Tetrahydrofuranringe in einem Schritt kann man mit der multiplen Fünfring-selektiven Williamson-Reaktion (**1** → **2**) aufbauen. Das Tetratosylat **1** wird aus dem entsprechenden Dialkin über eine reagenskontrollierte, diastereoselektive Dihydroxylierung erhalten. Mit dieser Reaktionssequenz werden enantiomerenreine Oligo-(tetrahydrofurane) effizient zugänglich.



H. Wagner, U. Koert* 1939–1941

Eine multiple Fünfring-selektive William-
son-Reaktion als Schlüsselschritt zum ste-
reoselektiven Aufbau 2,5-verknüpfter Oligo-
(tetrahydrofurane)

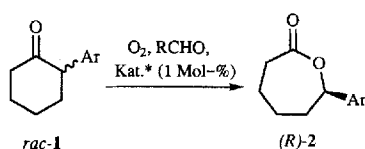
Die Bruchstücke 3 und 4 entstehen selektiv bei der Bestrahlung von **2** in wäßriger Lösung. Dies belegt, daß durch den Einbau von **1** in Oligonucleotide gezielt DNA-Bruchstellen definiert werden können.



B. Giese*, A. Dussy, C. Elic,
P. Erdmann, U. Schwitter 1941–1944

Synthese und selektive radikalische Spal-
tung von C-4'-modifizierten Oligonucleoti-
den

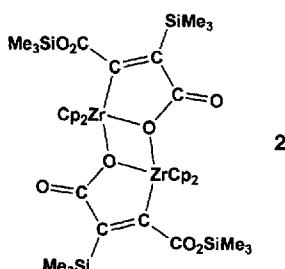
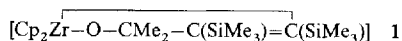
**Einfach mit Sauerstoff, mild und en-
antioselektiv** wurde das Keton **1** in
Gegenwart von Pivaldehyd ($\text{R} = t\text{Bu}$)
und einem chiralen Kupferkomplex
(Kat.*) oxidiert. Dabei wurde das
Lacton **2** in 47% Ausbeute und mit
69% *ee* gebildet. Derartige enantio-
selektive Baeyer-Villiger-Oxidatio-
nen konnten bislang nur mit Enzy-
men erreicht werden.



C. Bolm*, G. Schlingloff,
K. Weickhardt 1944–1946

Optisch aktive Lactone durch metallkataly-
sierte Baeyer-Villiger-analoge Oxidation
mit molekularem Sauerstoff

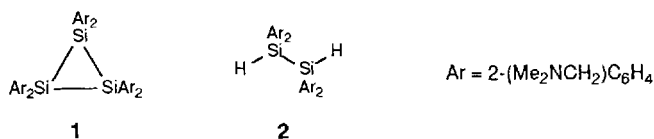
Eine O → C-Silylgruppen-Wanderung ist das über-
raschende Ergebnis der Reaktion der Cp_2Zr -Vorstufe
1 mit dem Acetylendicarbonsäure-bis(trimethylsilyl-
ester) zu **2**. Mit dem analogen Di-*tert*-butylester da-
gegen entsteht unter Alkindimerisierung ein Zircona-
dihydrofuran. Diese C-O-Beteiligungen sind bei der
Anwendung der Metallocen-induzierten Cyclisierung
von Alkenen und Alkinen zu beachten.



U. Rosenthal*, A. Ohff,
W. Baumann, R. Kempe,
A. Tillack, V. V. Burlakov 1946–1948

Ungewöhnliche Reaktionen von Acetylen-
dicarbonsäurediestern an Zirconocenkom-
plexen

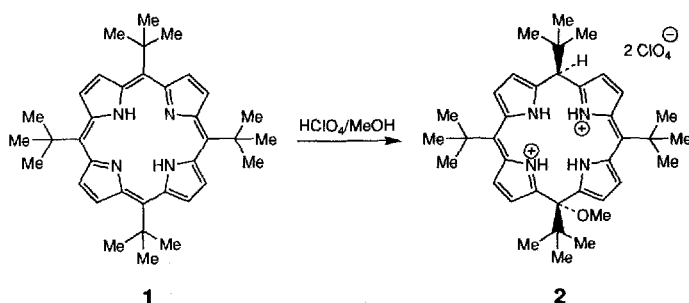
Nahezu unverzerrt ist der Dreiring des Cyclotrisilans 1. Dies liegt in dem sterisch wenig anspruchsvollen 2-(Dimethylaminomethyl)phenyl-Liganden begründet, der auch die Ursache für die unerwartete synperiplanare Konformation des Disilens 2 ist.



J. Belzner*, N. Detomi,
H. Ihmels, M. Noltemeyer 1949–1950

Strukturen 2-(Me₂NCH₂)C₆H₄-substituierter Oligosilane

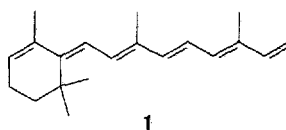
Wegen des Raumbedarfs der *tert*-Butylgruppen weicht die Reaktivität des neuartigen Porphyrins 1 mit nichtplanarem makrocyclischem Grundgerüst von der aller bekannten Porphyrine ab. So führt längere Behandlung von 1 mit HClO₄/MeOH zur Bildung des 5,15-Dihydroporphyrins („Porphodimethens“) 2.



T. Ema, M. O. Senge,
N. Y. Nelson, H. Ogoshi,
K. M. Smith* 1951–1953

5,10,15,20-Tetra-*tert*-butylporphyrin und seine bemerkenswerte Reaktivität in 5,15-Stellung

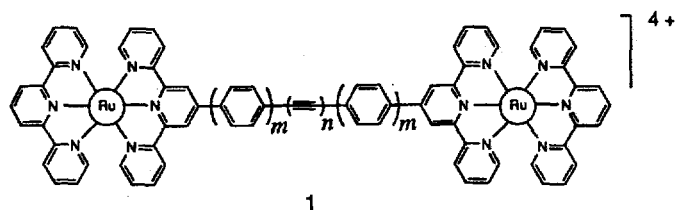
Als Steuermetabolit und Retinol-Antagonist ist all-*trans*-Anhydroretinol 1 in Leber- und Lungenzellen von Säugetieren und in kultivierten Insektenzelllinien von Bedeutung, indem es das Wachstum und die Stimulierung von Immunzellen reversibel inhibiert. Es wird hier die Charakterisierung von aus der *Drosophila*-Zelllinie S2M3 isoliertem 1 und die einiger synthetisierter Isomere von 1 beschrieben.



F. Derguini*, K. Nakanishi,
J. Buck, U. Hämmerling,
F. Grün 1954–1956

Spektroskopische Untersuchungen von Anhydroretinol, einem endogenen *retro*-Retinoid aus Säugetieren und Insekten

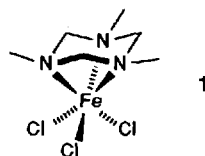
Drastisch erhöhte Lebensdauer des Triplettzustandes trotz deutlich niedrigerer Triplettenergie im Vergleich zum entsprechenden einkernigen Stammkomplex zeichnet die Ethinyl-verbrückten Ru^{II}-Komplexe 1 ($m = 0,1$; $n = 1,2$) aus. Dieser Effekt rührt her von der Delokalisierung eines Elektrons über ein π^* -Orbital; er wird abgeschwächt, wenn ein Metall-Ion entfernt wird oder wenn Phenylringe in das π -Elektronensystem eingebaut werden. Gegenion: PF₆⁻.



A. C. Benniston,
V. Grosshenny, A. Harriman*,
R. Ziessel* 1956–1958

Elektronendelokalisierung in Ethinyl-verbrückten zweikernigen Polypyridinruthenium(II)-Komplexen

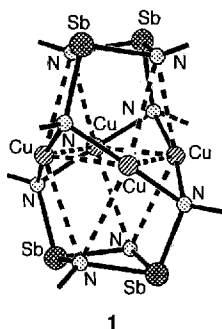
Trotz Ringspannung stabil sind Fe^{III}- (1) und Cr^{III}-Komplexe mit η^3 -gebundenem Triazacyclohexan-Liganden. Im entsprechenden Cr^{III}-Komplex mit Isopropylsubstituenten an den Stickstoffatomen können glatt zwei Cl-Liganden gegen CH₂SiMe₃ ausgetauscht werden. Die leicht verfügbaren Triazacyclohexane bieten sich somit als sterisch weniger anspruchsvolle Alternative für die vielverwendeten Triazacyclononan-Liganden an.



R. D. Köhn*,
G. Kociok-Köhn 1958–1960

Cr^{III}- und Fe^{III}-Komplexe mit η^3 -koordinierten 1,3,5-Triazacyclohexan-Liganden

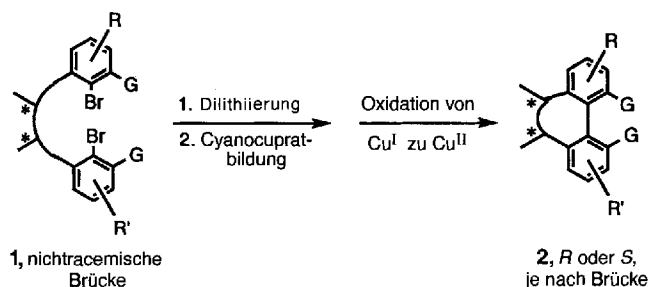
Daß Polyamidoantimon-Anionen robuste und wirk-same Liganden sein können, belegt die Synthese von **1** aus **2** und CuCl. Das Cu₄-Gerüst von **1** ist nahezu perfekt quadratisch-planar. Im Bild rechts fehlen die Cyclohexyl(Cy)-Substituenten.



D. Barr, A. J. Edwards,
S. Pullen, M. A. Paver,
P. R. Raithby, M.-A. Rennie,
C. A. Russell, D. S. Wright* .. 1960–1962

Der Antimon(III)/Kupfer(I)-Komplex $[\{\text{Sb}_2(\text{NCy})_4\}_2\text{Cu}_4]$ mit einem quadratisch-planaren Cu₄-Cluster

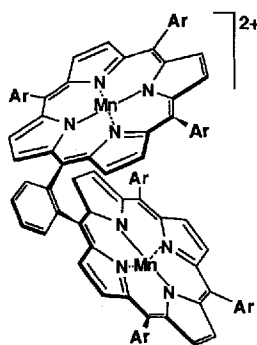
Die richtige Brücke aus dem „chiral Pool“ genügt, damit bei der Verknüpfung der beiden Arylringe von **1** zu Biarylen **2** nur ein Enantiomer entsteht. G = C- oder O-Substituent, R, R' = H, 3 OMe. Dieses Verfahren sollte sehr allgemein anwendbar sein.



B. H. Lipshutz*, F. Kayser,
Z. Liu 1962–1964

Asymmetrische Synthese von Biarylen durch intramolekulare oxidative Kupplung von Cyanocuprat-Zwischenstufen

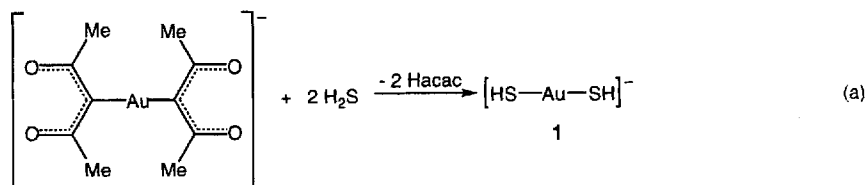
Funktionelle Modelle für den vierkernigen Mangancuster im Photosystem II von höheren Pflanzen und Cyanobakterien sind die zweikernigen, dikationischen Mangankomplexe des Typs **1**: In wäßrigem Acetonitril können sie unter anodischer Oxidation in einem Vierelektronenprozeß Wasser zu Sauerstoff oxidieren. Ar beispielsweise 4-*t*BuC₆H₄; Gegenion: ClO₄[−].



Y. Naruta*, M. Sasayama,
T. Sasaki 1964–1965

Bildung von Sauerstoff durch Oxidation von Wasser mit zweikernigen Mangankomplexen von Porphyrindimeren

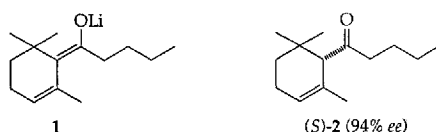
Kein unlösliches Sulfid, sondern der homoleptische, ohne Stützliganden stabile Goldkomplex **1** bildet sich, wenn Bis(acetylacetonato)gold(I) mit Schwefelwasserstoff reagiert [Gl. (a)]. Derartige Komplexe interessieren unter anderem als Intermediate bei der katalytischen Hydrosulfurierung von Organoschwefelverbindungen. Gegenion: $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}]^+$.



J. Vicente*, M.-T. Chicote*,
P. González-Herrero,
P. G. Jones, B. Ahrens 1966–1967

Ein möglicher Goldträger in hydrothermalen Erzlösungen: Synthese und Struktur von $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}][\text{Au}(\text{SH})_2]$, dem ersten homoleptischen Hydrosulfido-Metallkomplex

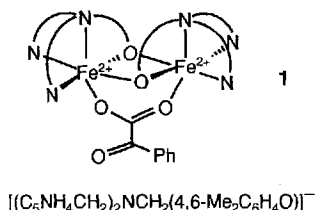
Zu einem Lehrbuchbeispiel der stereoselektiven Synthese könnte nach Meinung eines Gutachters die Titelreaktion werden. Mit einer achiralen Protonenquelle und nur 0.2 Äquivalenten eines chiralen Protonendonors gelang erstmals die Protonierung prochiraler Enolate wie **1** zu **2**.



C. Fehr*, J. Galindo 1967–1969

Katalytische enantioselective Protonierung von Enolaten

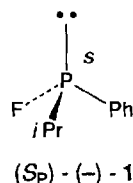
Der zweikernige (μ -Phenolato)eisenkomplex 1 ist eine Modellverbindung für Nicht-Häm-Eisenenzyme, die nichtaktivierte C-H-Bindungen funktionalisieren. **1** wird durch molekularen Sauerstoff spontan unter oxidativer Decarboxylierung des Cofaktors Benzoylformiat um drei bis vier Größenordnungen schneller autoxydiert als andere Verbindungen dieses Typs. Die Formel des Liganden ist unter der von **1** angegeben.



Y. M. Chiou, L. Que, Jr.* 1969–1971

Ein Modell für α -Ketosäure-abhängige Nicht-Häm-Eisenenzyme: Struktur und Reaktivität von $[Fe_2^II(Me_2hdp)_2(bf)](ClO_4)$

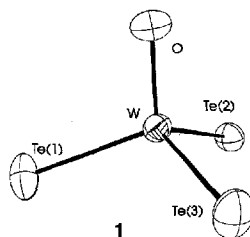
In optisch reiner Form ($[\alpha]_D^{20} = -210$) kann (S_P)-(-)-**1** aus einem konfigurationsisomerenreinen Palladium(II)-Komplex freigesetzt werden, der das Phosphan und *ortho*-metalliertes (*R*)-(-)-[1-(Dimethylamino)ethyl]naphthalin enthält. Bei 20 °C racemisiert das Phosphan in 6 h ohne nennenswerte Disproportionierung.



M. Pabel, A. C. Willis,
S. B. Wild* 1971–1973

Erste Enantiomertrennung eines freien P-chiralen Fluorophosphans

Drei terminale Telluridoliganden in einem Komplex, das ist die bisher beste Näherung für homoleptische $[MTe_4]^{n-}$ -Ionen. Durch Reaktion von $[W_2(O_2CC_3H_7)_4]$ mit K_2Te_2 konnte in allerdings nur geringer Ausbeute der Telluridowolfram(VI)-Komplex **1** erhalten werden. Es darf somit wieder auf $[MTe_4]^{n-}$ -Komplexe gehofft werden.



D. R. Gardner, J. C. Fettingen,
B. W. Eichhorn* 1973–1975

Synthese und Struktur von $[WOTe_3]^{2-}$

* Korrespondenzautor

BÜCHER

Cluster Ions · C.-Y. Ng, T. Baer, I. Powis

M. P. Irion 1777

Modern NMR Spectroscopy · J. K. M. Sanders, B. K. Hunter

C. Griesinger 1778

Autorenregister und Konkordanz A-183

Neue Produkte A-171

Vorschau A-184

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

Was leistet ein Gutachtersystem?

Regelmäßige Leser der „Angewandten“ wissen es längst: Dr. Hans-Dieter Daniel hat sich mit dieser Frage am Beispiel der *Angewandten Chemie* auseinandergesetzt. Nachdem erste Ergebnisse in der Rubrik „Techniken, Tips und Trends“ vorgestellt worden waren (siehe Heft 9/90 und Heft 4/91) und inzwischen eine Zuschrift zum gleichen Thema erschienen ist (Heft 2/93), gibt es inzwischen die vollständige Auswertung der Daniel-Analyse in Buchform: „The Guardians of Science: Fairness and Reliability in Peer Review“ von H.-D. Daniel mit einem Vorwort von H. Nöth (VCH, Weinheim, 1993, ISBN 3-527-29041-9, DM 78.-).