

ANGEWANDTE CHEMIE

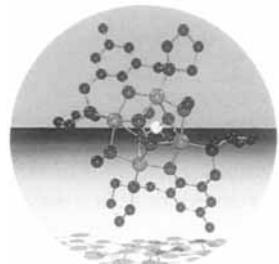
Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

1994
106/19

Seite 1979–2070

TITELBILD

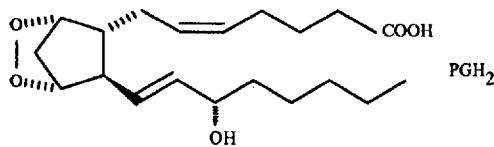
Das Titelbild zeigt ein Kugel-Stab-Modell des ersten bei Raumtemperatur stabilen Peroxo-Kupfer(II)-Komplexes $[\text{Cu}_4\text{L}_2(\text{O}_2)(\text{OMe})_2(\text{ClO}_4)]^+$ (L = Anion des dreizähnigen Liganden 4-Methyl-2,6-bis(pyrrolidinomethyl)phenol). Dieses Kation (Farocode: Cu braun, O rot, N blau, C schwarz, Cl grün) zeichnet sich durch mehrere ungewöhnliche Strukturdetails aus, unter anderem durch einen μ_4 -verbrückenden O_2 -Liganden und einen unsymmetrisch an das Cu_4 -Zentrum gebundenen ClO_4 -Liganden. Das Bild wurde von Dipl.-Chem. S. J. Schindler mit dem Programm POV-Ray auf einer IBM-Workstation erstellt. Weitere Informationen zu den strukturellen und spektroskopischen Eigenschaften dieser Verbindung, die für biochemische und koordinationschemische Fragen von allgemeinem Interesse sind, geben B. Krebs und J. Reim auf den Seiten 2040 ff.



AUFSÄTZE

Inhalt

Homolytische O-O-Bindungsspaltung, O-Radikal \rightarrow C-Radikal-Umlagerung und Oxidation des C-Radikals dürften die gemeinsamen Merkmale von durch Hämthiolat-Enzyme katalysierten Reaktionen sein. Dies ergaben die Studien zum Wirkungsmechanismus der beiden Isomerasen, die aus PGH_2 das Prostacyclin PGI_2 bzw. das Thromboxan TxA_2 erzeugen.



Die „Chlorchemie“ – ein Reizthema! Wie kommt es dazu? Beispielsweise sind polychlorierte Verbindungen häufig sehr stabil und reichern sich in der Umwelt und in Nahrungsketten an; zahlreiche chlorierte Verbindungen unterschiedlichster Art wirken mutagen und cancerogen. „Abschaffen“ lässt sich die Chlorchemie natürlich nicht, auch wenn dies schon vehement gefordert wurde. Die vorliegende systematische Analyse ermöglicht Empfehlungen zur Risikoverminderung und -vermeidung für Herstellung von, beruflichen Umgang mit und allgemeine Verwendung von chlorierten Alkanen, Alkenen, Alkinen sowie Benzol- und Phenolderivaten.

V. Ullrich*,
R. Brugger 1987–1996

Prostacyclin- und Thromboxan-Synthase, neue Aspekte der Katalyse durch Hämthiolat-Enzyme

D. Henschler* 1997–2012

Toxizität chlororganischer Verbindungen: Einfluß der Einführung von Chlor in organische Moleküle

Vielfältige Funktionen können durch molekulare Strukturen ausgeübt werden: So gelangt man mit maßgeschneiderten Bolaamphiphilen zu Vesikeln, die redoxaktive Zentren oder (chirale) Bindungsstellen für Gastmoleküle enthalten, und zu gelbenden Assoziaten. Darüber hinaus können monomere und polymere Bolaamphiphile Membranen spalten sowie solche aus RNA-Bausteinen möglicherweise als Antisense-Reagentien in der Biochemie Verwendung finden.

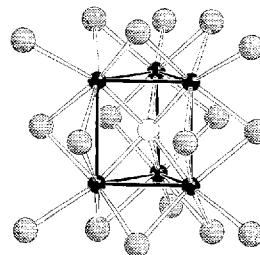
Nicht die nach der VSEPR-Theorie sich ergebenden Energieminimumsstrukturen eines überdachten Oktaeders mit C_{2v} - oder überdachten Prismas mit C_{3v} -Symmetrie haben Moleküle und Ionen mit heptakoordiniertem Zentralatom, sondern eine pentagonal-bipyramidale Struktur mit D_{5h} -Symmetrie, die allerdings stark fluktuierend ist. Dies ergaben neuere Untersuchungen von Christe et al., Seppelt et al. und Cockcroft et al.; letztere bestimmten jüngst die Struktur von ReF_7 durch hochauflösende Neutronenpulverdiffraktometrie.

ZUSCHRIFTEN

Stark vermindert ist die berechnete Aktivierungsbarriere für nucleophile Substitutionsreaktionen in Radikalen im Vergleich zu der in geschlossenschaligen Systemen. Monte-Carlo-Simulationen des untersuchten Modellsystems (a) sagen voraus, daß dies auch in wässriger Lösung gelten und somit für die Radikalchemie unter physiologischen Bedingungen relevant sein sollte.



Unendlich lange Ketten aus Br-verknüpften trigonal-prismatischen Niobclustern kennzeichnen die Struktur des Anions der Titelverbindung im Kristall (Bild rechts). Im Zentrum des Niobclusters befindet sich das S-Atom (weiße Kugel). Die beiden Nb_3 -Dreiecke (schwarze Kugeln) werden über starke Nb-S- und über schwache Nb-Nb-Bindungen zusammengehalten.

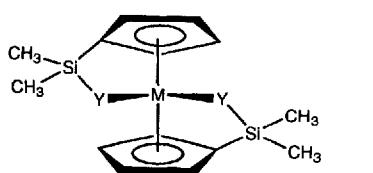


Unter milden, neutralen Bedingungen gelingt die Synthese von O-Glycosiden, wenn man einen Glycosyldonor mit einem Glycosylacceptor in 1 M Lösungen von LiClO_4 in organischen Lösungsmitteln umsetzt. Anders als bei den gängigen Verfahren kann hierbei auf Promotoren wie Schwermetallsalze, Alkylierungsmittel und starke Lewis-Säuren verzichtet werden.

H. Womelsdorf,
H.-J. Meyer* 2022–2023

$\text{Rb}_3[\text{Nb}_6\text{SBr}_{17}]$, die erste Verbindung mit einem isolierten trigonal-prismatischen Niobcluster

Quantitativ und stereoselektiv konnten *rac*-Metallocene nun erstmals synthetisiert werden. Die neuartigen *rac*-Metallocene **1** wurden aus einfach zugänglichen homoleptischen Metallamiden und nicht-deprotonierten Cyclopentadienen erhalten. Komplexverbindungen dieses Typs kommen als Katalysatoren für die isotaktische Olefin-Polymerisation in Betracht. $\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$; $\text{Y} = \text{NPh}, \text{C}_5\text{H}_4$.

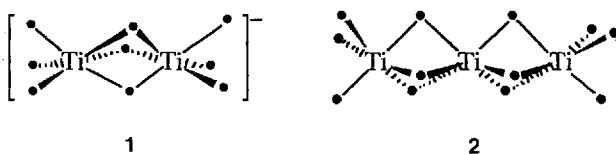


W. A. Herrmann*,
M. J. A. Morawietz,
T. Priermeier 2025–2028

O-Glycosidsynthesen unter neutralen Bedingungen in konzentrierten Lösungen von LiClO_4 in organischen Solventien

Zweifach verbrückte *rac*-Metallocene von Zirconium und Hafnium

Trotz terminaler Thiolatoliganden hat keines der Titanzentren in den Komplexen **1** und **2** eine Koordinationsgeometrie nahe der erwarteten O_h -Symmetrie. In **1** (Genion: $[\text{NMe}_2\text{H}_2]^+$) ist die Koordinationssphäre der Metallatome zum Mittelpunkt der $O_h \rightarrow D_{3h}$ -Reaktionskoordinate um ca. 32° trigonal verdreht, in **2** ist die Koordinationssphäre des zentralen Ti-Atoms so stark verzerrt, daß beinahe D_{3h} -Symmetrie erreicht wird. • = SMe.



Bandartige Stapelstrukturen, die zu einem Netz verknüpft sind, kennzeichnen die Struktur von **1, R = Br, im Kristall, das sich von dem Kekulé-Analogon **2** deutlich in der Elektronenaffinität und der Lage des UV/VIS-Absorptionsmaximums unterscheidet. Auch die Monoselenanaloga von **1** wurden synthetisiert und charakterisiert.**



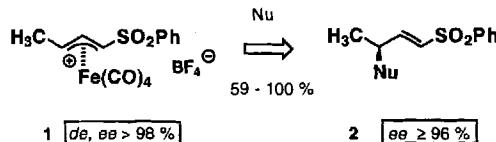
W. Stür, K. Kirschbaum,
D. M. Giolando* 2028-2030

Homoleptische Thiolatokomplexe: Metall-Schwefel-Gerüste mit unerwarteter Struktur in den zwei- und dreikernigen Ti^{IV} -Komplexen $[Ti_2(SMe)_9]$ bzw. $[Ti_3(SMe)_{12}]$

K. Ono, S. Tanaka,
Y. Yamashita* 2030-2032

Benzobis(thiadiazole) mit hypervalenten Schwefelatomen: neuartige Heterocyclen mit hohen Elektronenaffinitäten und kurzen intermolekularen Abständen zwischen Heteroatomen

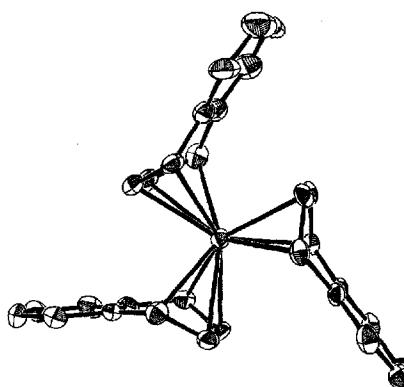
Unter fast vollständigem Chiralitätstransfer verläuft die nucleophile Addition verschiedener Kohlenstoff- und Stickstoffnucleophile an das hoch enantiomerenreiche, planar chirale, 1-Phenylsulfonyl-substituierte (η^3 -Allyl)tetracarbonyleisen(1+)tetrafluoroborat **1** (*de*, *ee* > 98 %). Nach oxidativer Dekomplexierung eröffnet sich damit ein Zugang zu 3-substituierten Alkenylphenylsulfonen **2** hoher Enantiomerenreinheit (*ee* ≥ 96 %). Nu = C- oder N-Nucleophil.



D. Enders*, B. Jandeleit,
G. Raabe 2033–2035

Eisen-unterstützte, regio- und stereoselektive allylische Substitutionen zu 3-substituierten Alkenylsulfonen

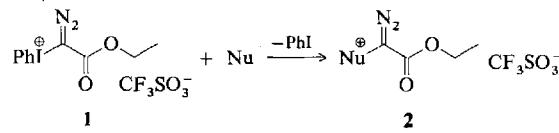
Hochreaktiv, thermisch beständig und luftempfindlich ist die dunkelrote Titelverbindung **1**, die aus $\text{ZrCl}_4 \cdot 2\text{THF}$ und Naphthalinkalium hergestellt werden konnte. Die drei Naphthalinliganden sind η^4 an das C_{3v} -symmetrisch umgebene Zr-Zentrum gebunden (Bild rechts). **1** ist der erste Tris(naphthalin)-Komplex und das erste strukturell charakterisierte homoleptische Naphthalinmetallat.



M. Jang,
J. E. Ellis* 2036-2038

Tris(η^4 -naphthalin)zirconat(2-)

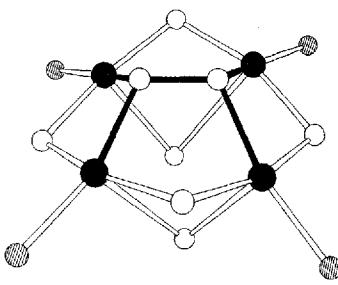
α -Onio-substituierte Diazoverbindungen 2 entstehen bei der Umsetzung von α -Aryl-iodonio-Diazoverbindungen wie 1 mit Nucleophilen Nu. Dies sind die ersten S_N-Reaktionen am α -C-Atom von Diazoverbindungen, die unter Erhaltung der Diazo-funktion ablaufen. Nu = Pyridin, SME₂, AsPh₃, SbPh₃, NET₃.



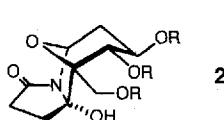
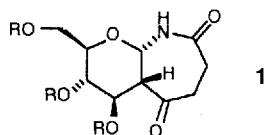
R. Weiß*, J. Seubert,
F. Hampel 2038-2039

α -Aryliodonio-Diazoverbindungen: S_N -Reaktionen am α -C-Atom als neuartiger Reaktionstyp von Diazoverbindungen

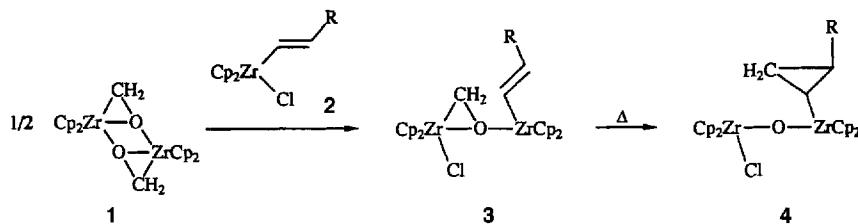
Ein bei Raumtemperatur stabiler Peroxo-Kupfer(II)-Komplex ist das Kation von **1** ($\text{HL} = 4\text{-Methyl-2,6-bis(pyrrolidinomethyl)phenol}$). Dieser Vierkernkomplex (Bild der zentralen Einheit rechts) weist mehrere ungewöhnliche Strukturdetails auf, unter anderem einen μ_4 -verbrückenden Peroxoliganden. Peroxo-Kupfer(II)-Komplexe sind im allgemeinen instabile Verbindungen, die häufig nur spektroskopisch bei tiefen Temperaturen zu charakterisieren sind. ● = Cu, ○ = O, ◑ = N.



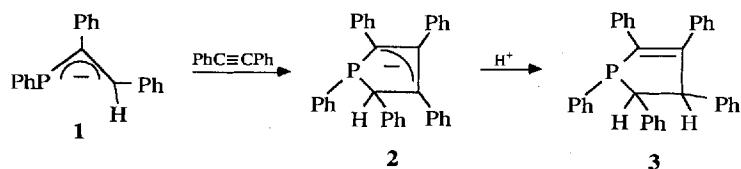
Eine intramolekulare, stereoselektive Alkylierung bei Monosaccharid-Derivaten erhält man durch Bestrahlung von Glycosylimiden mit UV-Licht. Die Regiochemie der zentralen Norrish-Typ-II-Wasserstoff-Abstraktion lässt sich durch die Wahl des Saccharides sowie der Schutzgruppen steuern. Auf diese Weise sind z.B. die bicyclische und die tricyclische Verbindung **1** bzw. **2** zugänglich. R = $t\text{BuMe}_2\text{Si}$.



An die Chemie von Methylen an Metallocidooberflächen erinnert die Cyclopropanierung des (Formaldehyd)zirconocen-Dimers **1** mit den Alkenylkomplexen **2** zu den Cyclopropylkomplexen **4**. Die Intermediate **3** konnten NMR-spektroskopisch charakterisiert werden. Diese Reaktion könnte zum Verständnis von Reaktionen an den Metallocidooberflächen heterogener Katalysatoren beitragen.



Ein unkomplexiertes Allylanion-Fragment enthält das durch polare 1,3-Cycloaddition des 1-Phosphaallyl-Anions **1** an Tolan zugängliche Dihydrophospholyl-Anion **2**, dessen Kristallstruktur bestimmt werden konnte. Die Protonierung von **2** führt in regio- und stereoselektiver Reaktion zum 2,3-Dihydrophosphol **3**.



Extrem große Ringe mit bis zu mehreren Hundert Ringatomen werden durch Cyclo-Oligomerisierung von polymergebundenen kettenförmigen Molekülen erhalten, z.B. cyclische ϵ -Aminocapronsäure-Oligoamide mit bis zu 280 Ringatomen. Schwach vernetzte polymere Träger führen somit entgegen Literaturangaben nicht zur sterischen Isolierung kovalent gebundener, bifunktioneller Moleküle, sondern in hohem Ausmaß zu intrapolymeren Reaktionen mit anschließendem Ringschluß.

J. Reim, B. Krebs* 2040–2041

Ein thermisch stabiler Peroxo-Kupfer(II)-Komplex mit ungewöhnlicher μ_4 -Koordination des Peroxoliganden

C. E. Sowa,
J. Thiem* 2041–2043

Stereoselektive intramolekulare Alkylierung von Glycosylimiden zu hochfunktionalisierten bicyclischen 2,5-Azepandionen und Heterotricyclo[5.3.1.0^{2,6}]undecanamiden

G. Erker*, S. Schmuck,
M. Bendix 2043–2044

Cyclopropanierung durch Methylenübertragung aus (η^2 -Formaldehyd)zirconocen-Komplexen

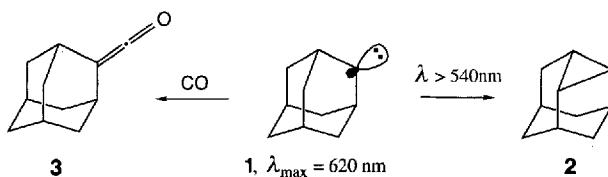
E. Niecke*, M. Nieger,
P. Wenderoth 2045–2046

Diastereoselektive Reaktion eines 1-Phosphaallyl-Anions mit einem Alkin – Struktur eines isolierten Dihydrophospholyl-Anions und stereospezifische Protonierung zum 2,3-Dihydrophosphol

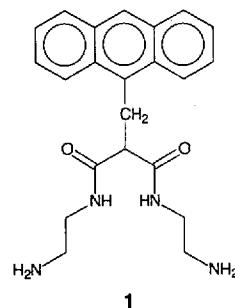
M. Rothe*, M. Lohmüller,
U. Breukusch,
G. Schmidtberg 2047–2048

Ringschlußreaktionen an polymeren Trägern – Bildung von sehr großen Makrocyclen durch intrapolymeren Cyclo-Oligomerisierungen

Eine breite Bande bei $\lambda_{\max} \approx 620$ nm belegt den Singulettcharakter des Carbens **1**, da alle anderen im System vorhandenen oder denkbaren Verbindungen in diesem Bereich nicht absorbieren sollten. Zudem liefern Rechnungen an Dialkylcarbenen ähnliche λ -Werte. **1** lagert sich photochemisch zu **2** um, beim Erwärmen einer CO-dotierten Ar-Matrix dagegen liefert es **3**.



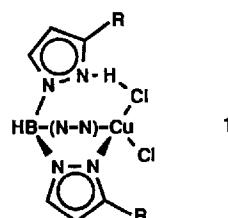
Das Erkennen von Kationen durch Fluoreszenzlösung oder -verstärkung beschränkte sich bisher auf d^0 - und d^{10} -Kationen. Der Fluoreszensensor **1** erkennt Cu^{II} - und Ni^{II} -Ionen über eine pH-kontrollierte Komplexierung, bei der die Amidgruppen deprotoniert und die Fluoreszenz der Anthracengruppe gelöscht wird. Zn^{II} oder divalente Ionen, die früher in der 3d-Reihe stehen (z.B. Mn^{II} und Co^{II}), werden nicht erkannt. Da bei $\text{pH} = 7$ nur Cu^{II} durch **1** chelatisiert wird, kann auch zwischen Cu^{II} und Ni^{II} unterschieden werden.



T. Bally*, S. Matzinger,
L. Truttmann, M. S. Platz*,
S. Morgan 2048–2051

Spektroskopie von matrixisolierter 2-Adamantyliden, einem Dialkylcarben mit Singulett-Grundzustand

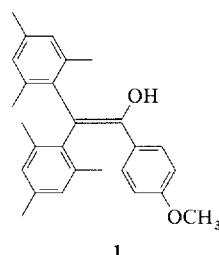
Eine von drei Pyrazolylgruppen des Skorpionatoliganden ist im leuchtend orangefarbenen Cu-Komplex $[(\text{Tp}^{\text{Cy}})\text{HCuCl}_2]$ **1** protoniert, so daß sich eine N-H-Cl-Wasserstoffbrücke zu dieser bildet. **1** entsteht überraschend anstelle des erwarteten $[\text{Tp}^{\text{Cy}}\text{MCl}]$ -Komplexes bei der Umsetzung von $[\text{Tp}^{\text{Cy}}\text{Ti}]$ mit $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. $\text{Tp}^{\text{Cy}} = [\text{HB}(\text{cyclohexylpyrazolyl})_3]$, R = Cy = Cyclohexyl.



A. L. Rheingold*,
B. S. Haggerty,
S. Trofimenko* 2053–2056

Der erste strukturell charakterisierte Metallkomplex mit der freien Säure eines neuen Tris(pyrazolyl)borats als Liganden

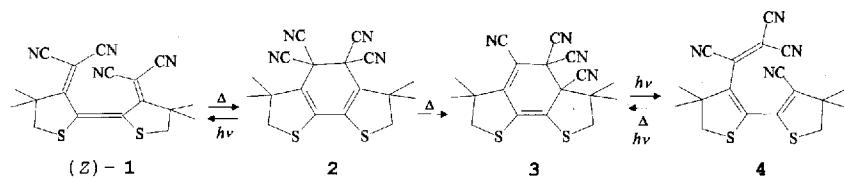
Deprotonierung ist der bevorzugte Reaktionsweg von Enol-Radikalkationen. Dies ergab die Charakterisierung des Enol-Radikalkations von **1** in Lösung durch ESR- und ENDOR-Spektroskopie, cyclovoltammetrische Untersuchungen und Messung des kinetischen Isotopeneffekts. Die Wirkungsmechanismen der Ribonucleotid-Reduktase und der Diol-Dehydratase, die als Angriffe von Nucleophilen an Enol-Radikalkationen formuliert wurden, müssen daher nochmals überdacht werden.



M. Schmittel*,
G. Gescheidt*,
M. Röck 2056–2058

Erste spektroskopische Identifizierung eines Enol-Radikalkations in Lösung: das Anisyldimesitylethenol-Radikalkation

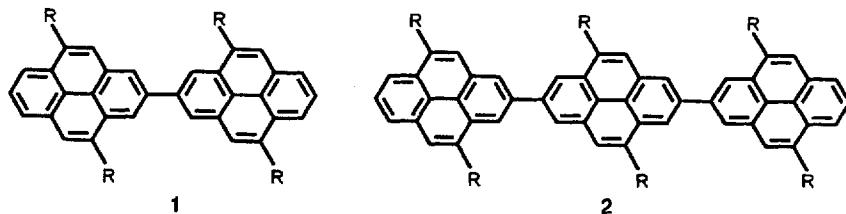
Das erste Dicyanmethylen-Analogon 1 [(E/Z)-Gemisch] einer Verbindung mit dem Thioindigo-Grundchromophor läßt sich konsekutiv in die Valenzisomere **2**, **3** und **4** umwandeln. Es wurden zwei neuartige, auf der Hexatrien/Cyclohexadien-Umwandlung beruhende photochrome Systeme (1/2 und 4/3) gefunden, die möglicherweise für die optische Informationstechnologie interessant sind.



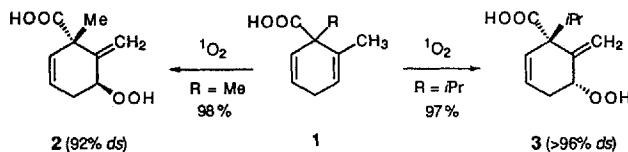
A. Pawlik, W. Grahn*,
A. Reisner, P. G. Jones,
L. Ernst 2058–2061

3,3'-Bis(dicyanmethylen)-4,4,4',4'-tetramethyl-2,2'-bithiophenylidene, eine Verbindung mit dem Grundchromophor von Thioindigo: *E/Z*- und Valenzisomerie, Thermo- und Photochromie

Durch Verbrückung über Zentren, die in Knotenebenen der Grenzorbitale liegen, wird die elektronische Entkopplung der Pyreneinheiten in den neuen Verbindungen Bipyrenyl **1** und *para*-Terpyrenyl **2** erreicht. Damit unterscheidet sich die stereochemische Situation grundlegend von der in Biphenyl, Oligo(*para*-phenylenen) sowie verwandten Oligoarylenen. R beispielsweise *n*-Pentyl.



Mit Diastereoselektivitäten > 96% und exzellenten Ausbeuten sind die als vielseitige Synthesebausteine verwendbaren Hydroperoxide **2** und **3** durch Singuletsauerstoff-En-Reaktion der Cyclohexadienkarbonsäuren **1** zugänglich. Die Stereoselektivität der Photooxygenierung lässt sich durch Variation der Substituenten R und der Reaktionsbedingungen steuern. R = Me, Et, *i*Pr.



M. Kreyenschmidt,
M. Baumgarten, N. Tyutyulkov,
K. Müllen* 2062–2064

2,2'-Bipyrenyl und *para*-Terpyrenyl – ein neuer Typ elektronisch entkoppelter Oligoarylene

T. Linker*,
L. Fröhlich 2064–2066

Regio- und diastereoselektive Photooxygenierung chiraler 2,5-Cyclohexadien-1-carbonsäuren

* Korrespondenzautor

BÜCHER

Structure of Electrified Interfaces · J. Lipkowski, P. N. Ross

R. Holze 2067

Reactivity in Molecular Crystals · Y. Ohashi

G. Kaupp 2068

Houben-Weyl. Methoden der Organischen Chemie. Band E15, Teile 1–3.
En-X- und In-X-Verbindungen · H. Kropf, E. Schaumann

N. Krause 2069

Neue Bücher

2070

Autorenregister und Konkordanz A–195

Neue Produkte A–189

Vorschau A–196

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