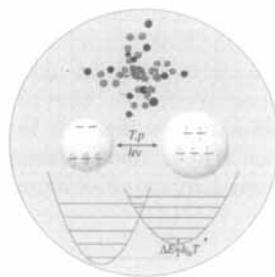


Das **Titelbild** zeigt oben die Struktur des Komplex-Kations $[\text{Fe}(\text{1-methyltetrazol})_6]^{2+}$ **1**, in der Bildmitte dessen Elektronenverteilung im Low-Spin- (blau) und im High-Spin-Zustand (rot) sowie unten die entsprechenden schematischen Potentialverläufe für die totalsymmetrische Schwingung. Beträgt die Energiedifferenz zwischen den niedrigsten Schwingungsniveaus $k_B T$, so ist ein reversibler thermischer Spinübergang möglich, wobei mit steigender Temperatur der energiereichere High-Spin-Zustand zunehmend besetzt wird. Auch mit Licht unterschiedlicher Wellenlängen können Komplexe wie **1** zwischen beiden Zuständen hin- und hergeschaltet werden. Die Ergebnisse der Erforschung des Spincrossover-Phänomens fassen P. Gütlich et al. auf den Seiten 2109 ff. zusammen.



AUFSÄTZE

Inhalt

Präparative Photochemie mit Sonnenlicht erscheint als ein ungewöhnliches Unterfangen, obwohl die Photosynthese die Grundlage für die Existenz von Leben auf der Erde ist. Daß „solare Photochemie“ durchaus einen Zukunftsbeitrag leisten kann, wird an grundsätzlichen Überlegungen und den Ergebnissen solarer Feldexperimente demonstriert. Dabei wurden $[2 + 2]$ -Cycloadditionen, Paternò-Büchi-Reaktionen und $^1\text{O}_2$ -Reaktionen untersucht.

Dunkelrot \rightleftharpoons farblos: Beliebig oft kann man $[\text{Fe}(\text{1-propyltetrazol})_6](\text{BF}_4)_2$ durch Bestrahlung mit Licht der entsprechenden Wellenlängen oder durch Temperaturerhöhung/-erniedrigung zwischen Low-Spin- und metastabilem High-Spin-Zustand hin und her schalten. Solche Spinübergänge bewirken die Änderung der Materialeigenschaften, und sie können durch viele Faktoren wie Druck, Liganden- oder Isotopenaustausch beeinflußt werden. Ist deren Effekt einmal kontrollierbar, könnten Spincrossover-Komplexe als Schalter in der optischen Informationstechnik fungieren.

HIGHLIGHTS

An der Grenze zwischen **Proteinchemie und Koordinationschemie** hat sich ein zukunftsreiches Forschungsgebiet angesiedelt, wie die Synthese metallbindender Metalloproteine durch M. R. Ghadiri et al. und die Einführung redoxaktiver Zentren in nichtnatürliche Proteine durch W. F. DeGrado et al. zeigt. Man kann sich vorstellen, das diesen Synthesen zugrundeliegende Konzept zum Beispiel auch auf die Synthese von Metalloproteinen auszuweiten, die als lichtabsorbierende Analoga des Photosystems grüner Pflanzen wirken können.

Die ersten funktionellen Modelle für Kupfer-Nitrit-Reduktasen, Enzyme, die eine zentrale Rolle im Stickstoffkreislauf spielen, konnten Tolman et al. kürzlich herstellen. So reagiert der Komplex **1** mit einem über das N-Atom an das Cu^I-Zentrum koordinierten Nitrit-Liganden glatt mit zwei Äquivalenten Säure zu NO, und die Cu^I-Komplexe des Typs **2** reagieren mit NO in einer neuartigen Disproportionierungsreaktion zu N₂O und Cu^{II}-NO₂⁻-Komplexen – in beiden Fällen werden dabei Reaktivitätsmuster von Kupfer-Nitrit-Reduktasen nachgeahmt. L¹ = N,N',N''-Triisopropyl-1,4,7-triazacyclonanon, L² = substituiertes Tris(pyrazolyl)hydridoborat.



ZUSCHRIFTEN

An vielen Varianten der chemischen Bindung ist Al in intermetallischen und Zintl-Phasen beteiligt. Dies ergab die Berechnung der Elektronen-Lokalisierungs-Funktion für die Reihe Al, CaAl₂, SrAl₂, BaAl₄, CaAl₂Si₂ und Si, bei der deutlich wurde, daß mit diesem Verfahren klar zwischen metallischer, kovalenter Mehrzentren-, homo- und heteronuclearer Einfachbindung unterschieden werden kann.

P. Esser, B. Pohlmann,
H.-D. Scharf* 2093–2108

Die photochemische Synthese von Feinchemikalien mit Sonnenlicht

P. Gütlich*, A. Hauser,
H. Spiering 2109–2142

Thermisch und optisch schaltbare Eisen(II)-Komplexe

H.-B. Kraatz* 2143–2144

Designer-Proteine: über die Kunst, nicht-natürliche Metalloproteine zu synthetisieren

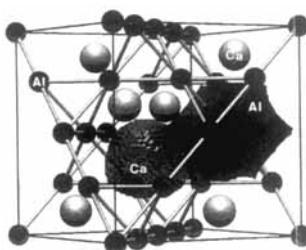
B. A. Averill* 2145–2146

Neuartige Nitrosylkupfer-Komplexe: Beiträge zum Verständnis der dissimulatorischen, kupferhaltigen Nitrit-Reduktasen

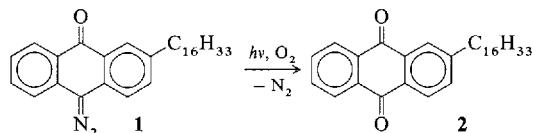
U. Häußermann, S. Wengert,
P. Hofmann, A. Savin, O. Jepsen,
R. Nesper* 2147–2150

Die Elektronenlokalisierung in aluminium-haltigen intermetallischen Phasen

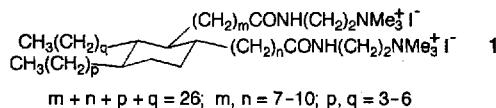
Lückenlos aufteilen in Wirkungsbereiche für Atome und für Elektronen lässt sich der Raum der Elementarzelle in Kristallstrukturen mit dem hier beschriebenen Verfahren. Dies trägt zu einem besseren Verständnis der Bindung in intermetallischen Phasen bei. Rechts sind als Beispiel die Ca- und Al-Wirkungsbereichspolyeder in CaAl₂ gezeigt.



Die photochemische Umwandlung des Diazoanthrons 1 in das Anthrachinon 2 in einem dünnen Flüssigkeitsfilm auf einer Graphitoberfläche wurde rastertunnelmikroskopisch *in situ* untersucht. Die Strukturen der zweidimensionalen Kristalle von Photoprodukt und -produkt wurden analysiert.

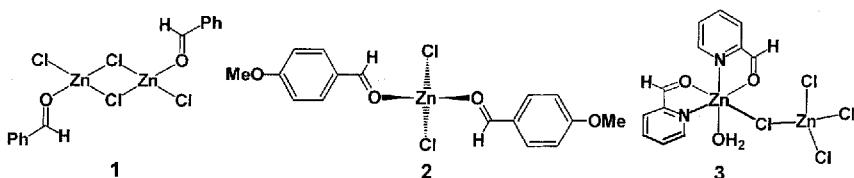


Bereits bei niedriger Konzentration formen aus Dimersäuren zugängliche Cyclohexanbolaamphiphile wie 1 multilamellare Aggregate. Deren genaue Form hängt sowohl vom ionischen Charakter der polaren Bolaamphiphilgruppen als auch vom Gegenion ab.



Eine schnellere Wirkstoffsuche verspricht die Bildung und die Prüfung von neuartigen Bibliotheken kleiner organischer Moleküle. Komplexe Gemische aus theoretisch 97461 Verbindungen können beispielsweise durch die Reaktion des Tetracarbonsäurechlorids 1 und einer Mischung aus 21 Aminen (meist Aminosäuren) in Lösung hergestellt werden. Aus einem Gemisch von theoretisch 65341 Verbindungen mit definierter Struktur wurde in einem vierstufigen Screeningverfahren Verbindung 2 selektiert, die die trypsinkatalysierte Amidhydrolyse wirksam kompetitiv inhibiert ($K_i = (9 \pm 2) \times 10^{-6}$ M). Dieses Ergebnis betont den Wert von Molekülbibliotheken und dem Screening dieser komplexen Gemische.

Die einfachen Aldehydkomplexe 1-3 lassen sich rein und kristallin erhalten, wenn strikt unter wasserfreien Bedingungen gearbeitet wird. 2 und 3 sind die ersten vollständig charakterisierten Aldehydkomplexe von Übergangsmetallhalogeniden. 1-3 sollten zu den mechanistischen Diskussionen ZnCl₂-katalysierter Aldehyd-Reaktionen beitragen können.



Die Inertheit der metallorganischen Baueinheiten macht es überraschend einfach, zwei isomere Formen CN-verbrückter, Heterozweikernkomplexe wie 1a und 1b darzustellen. Verbindungen dieser Art sollten zum Verständnis von „molekularem Berliner Blau“ beitragen können. dppe = 1,2-Bis(diphenylphosphano)ethan.



U. Häußermann, S. Wengert,
R. Nesper* 2150-2154

Eindeutige Wirkungsbereiche in Kristallstrukturen am Beispiel aluminiumhaltiger intermetallischer Phasen

R. Heinz, A. Stabel, J. P. Rabe*,
G. Wegner, F. C. De Schryver*,
D. Corens, W. Dehaen,
C. Süling 2154-2157

Rastertunnelmikroskopische Untersuchung der Photoreaktion von 10-Diazo-2-hexadecylanthron auf Graphit

P. Bosch*, J. L. Parra,
A. de la Maza 2157-2159

Das Aggregationsverhalten von Bolaamphiphilen aus Dimersäuren

T. Carell, E. A. Wintner,
A. Bashir-Hashemi,
J. Rebek, Jr.* 2159-2162

Neuartiges Verfahren zur Herstellung von Bibliotheken kleiner organischer Moleküle

T. Carell, E. A. Wintner,
A. J. Sutherland,
J. Rebek, Jr.* 2162-2164

Screeningverfahren in Lösung zur Isolierung biologisch aktiver Verbindungen aus einer Molekülbibliothek

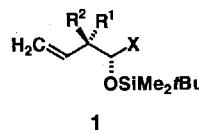
B. Müller, M. Ruf,
H. Vahrenkamp* 2164-2165

Zum Koordinationsverhalten von Aldehyden gegenüber Zinkchlorid

N. Zhu,
H. Vahrenkamp* 2166-2167

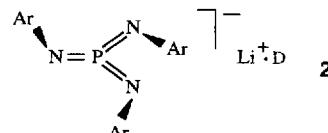
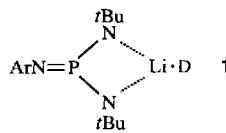
Cyanid-Isocyanid-Isomerie bei CN-verbrückten metallorganischen Komplexen

Die polyfunktionellen chiralen Synthesebausteine 1 ($X = \text{CHO, CN}$) sind durch [2,3]-sigmatrope Wittig-Umlagerung zugänglich. Sie wurden in drei oder vier Stufen unter chromatographischer Reinigung eines Zwischenprodukts mit *syn/anti*-Selektivitäten von zum Teil $> 98\%$ *syn* und Enantiomerenüberschüssen von 94–97% *ee* synthetisiert. $R^1 = \text{Me, Et, } n\text{Pr, } i\text{Pr; } R^2 = \text{H, Me.}$



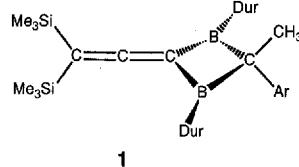
D. Enders*, D. Backhaus,
J. Runsink 2167–2170

Stickstoffanaloga des monomeren PO_3^- bilden mit Li^+ Salze, in denen je nach den Substituenten an den Stickstoffatomen das Anion komplexbunden wie bei **1** oder vom Kation separiert wie bei **2** vorliegt. Das Anion in **2** hat eine propellerartige Struktur. $\text{Ar} = 2,4,6\text{-Tri-}tert\text{-butylphenyl, D = Donor-Lösungsmittel.}$



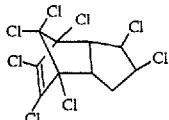
[2,3]-Sigmatrope Wittig-Umlagerung chiraler Allyloxyacetaldehyd-Hydrazone zur diastereo- und enantioselektiven Synthese von geschützten, γ,δ -ungesättigten α -Hydroxyaldehyden und Cyanhydrinen

Durch $\pi\text{-}\pi$ - und $\pi\text{-}\sigma$ -Delokalisierung wird die Rotation um die den B-Atomen benachbarte C-C-Doppelbindung in **1** erheblich erleichtert. Nach Rotation um 90° wird die negative Ladung der stark polarisierten C-CB₂-Bindung homoaromatisch im Homodiboriranid und die positive hyperkonjugativ im Sinne von 3c2e-Bindungen stabilisiert. Der planare Übergangszustand ist bei **1** nur 8.6 kcal mol⁻¹ energiereicher als das orthogonale Allen.

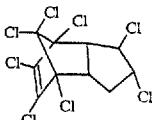


D. Steiner, H.-J. Winkler,
S. Wočadlo, S. Fau,
W. Massa, G. Frenking,
A. Berndt* 2172–2175

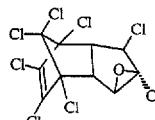
An modifizierten Cyclodextrinphasen gelingt durch präparative Gaschromatographie die Isolierung von Milligramm-Mengen der Enantiomere der Cyclodien-Insektizide *cis*- und *trans*-Chlordan, Oxychlordan und Heptachlor sowie verwandter Xenobiotica mit Enantiomerenüberschüssen von 42 bis $> 99\%$. Die enantiomerenreinen oder -angereicherten Verbindungen können für Studien des enantioselektiven Abbaus dieser Umweltschadstoffe eingesetzt werden.



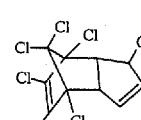
cis-Chlordan



trans-Chlordan



Oxychlordan

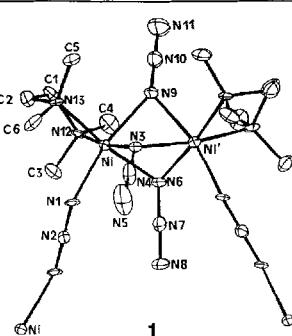
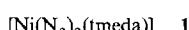


Heptachlor

W. A. König*, I. H. Hardt,
B. Gehrke, D. H. Hochmuth,
H. Hühnerfuss, B. Pfaffenberger,
G. Rimkus 2175–2177

Optisch aktive Referenzsubstanzen für die Umweltanalytik durch präparative enantioselektive Gaschromatographie

Nur 84° beträgt im Mittel der Ni-N-Ni-Winkel in den End-on-Brücken des Komplexes **1**. Vermutlich wegen dieses kleinen Winkels ist die magnetische Kopplung der Ni-Zentren in **1** antiferromagnetisch, während seit mehr als 20 Jahren angenommen wurde, daß diese Koordination zu ferromagnetischer Kopplung führen sollte. Der Komplex liegt im Kristall in Form eindimensionaler Ketten vor.



J. Ribas*, M. Monfort,
B. K. Ghosh,
X. Solans 2177–2179

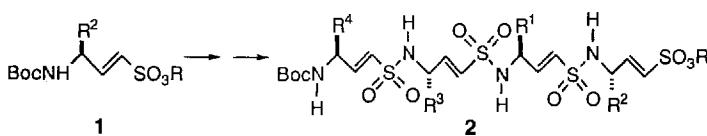
Die Vielseitigkeit des Azid-Ions als Ligand: Verknüpfung von Ni^{II}-Zentren zur Kette durch abwechselnd drei End-on- und eine End-to-end-Brücke

Methan energieeffizient und sicher zu Synthesegas umzusetzen, gelingt, wenn die exotherme Oxidation von Methan und die endotherme Umsetzung von Wasserdampf und CO₂ mit Methan gleichzeitig über dem gleichen NiO/CaO-Katalysator vorgenommen werden. Koppelt man beide Reaktionen miteinander, kann der Gesamt-Methanumsatz zu Synthesegas schwach exotherm, thermoneutral oder schwach endotherm gehalten werden, wenn man die relativen Konzentrationen von CH₄, O₂, CO₂ und Wasserdampf im Zustrom aufeinander abstimmt. Außerdem ist es möglich, das H₂/CO-Verhältnis in den Produkten von 1.5 bis 2.5 zu variieren.

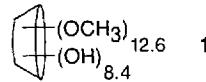
V. R. Choudhary*, A. M. Rajput,
B. Prabhakar 2179–2181

NiO/CaO-katalysierte Bildung von Synthesegas durch Kopplung der exothermen Verbrennung von Methan mit der endothermen Umsetzung von CO₂ und Wasserdampf mit Methan

Aus chiralen vinylogen Aminosulfonsäuren **1** werden nach einer einfachen iterativen Methode die Titelverbindungen **2** hergestellt. Die neuen chiralen synthetischen Oligomere haben in Chloroform definierte Vorzugskonformationen und zeigen möglicherweise interessante Wirkungen.



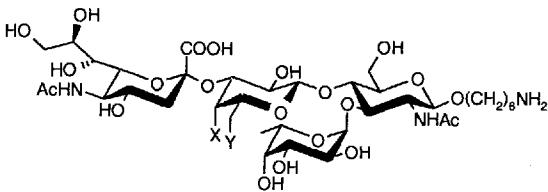
Durch molekulare Erkennung und Phasentransfer wird die Titelreaktion erst effizient. Die Stabilität der Wirt-Gast-Komplexe aus Cyclodextrin und Decen bzw. Decanon wird hauptsächlich durch die Größe der Öffnung des Cyclodextrins bestimmt, die Löslichkeit der Cyclodextrine und der Komplexe in wässriger und in organischer Phase durch die chemischen Modifizierungen. Mit den β -Cyclodextrinen **1** und $PdSO_4/H_9PV_6Mo_6O_{40}/CuSO_4$ als Katalysatorsystem wurde 2-Decanon durch Oxidation von 1-Decen mit O_2 in 98 % Ausbeute gebildet.



C. Gennari*, B. Salom,
D. Potenza,
A. Williams 2181–2183

Synthese von Sulfonamid-Pseudopeptiden:
neue chirale synthetische Oligomere

Eine neue, potente Sialylierungsvariante findet erstmals Anwendung in einer effizienten Synthese der Sialyl-Lewis^x-Derivate **1**. Von derartigen Verbindungen erhofft man sich einen Beitrag zur Entwicklung neuer antiinflammatorischer Therapeutika.

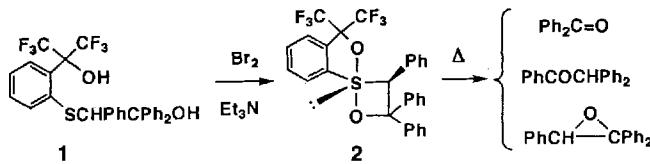


1a: X = OH, Y = F
1b: X = OH, Y = H
1c: X = H, Y = OH

W. Stahl*, U. Sprengard,
G. Kretzschmar,
H. Kunz 2186–2188

Synthese von Desoxy-Sialyl-Lewis^x-Analoga, potentiellen Selectin-Antagonisten

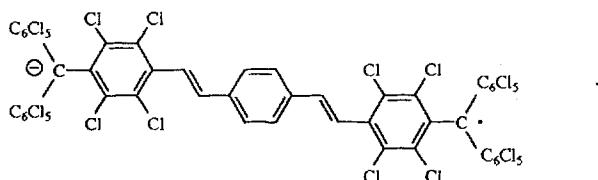
Durch oxidative Cyclisierung von **1** mit Br_2 kann das tetrakoordinierte $1,2\lambda^4$ -Oxathietan **2** als farblose Platten erhalten werden. Die Thermolyse von **2** ergab nicht das entsprechende Olefin, stattdessen wurde Benzophenon und das durch Wanderung einer Phenylgruppe gebildete Keton erhalten. 2,2,3-Triphenyloxiran konnte ebenfalls in Spuren beobachtet werden, was darauf hindeutet, daß ein $1,2\lambda^4$ -Oxathietan ein Intermediat der Corey-Chaykovsky-Reaktion sein könnte.



T. Kawashima*, F. Ohno,
R. Okazaki * 2188–2190

Synthese, Struktur und Thermolyse eines tetrakoordinierten $1,2\lambda^4$ -Oxathietans

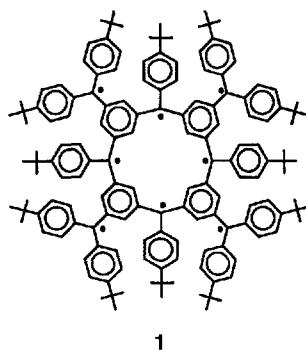
Der optische und thermische Elektronentransfer läßt sich bei dem Radikalanion **1** genau untersuchen. **1** kann aus dem entsprechenden, stabilen Diradikal elektrochemisch erzeugt werden. Der optische Elektronentransfer wird bei $\lambda = 1400$ nm angeregt. Die Ergebnisse lassen sich mit der Hush-Marcus-Theorie erklären.



J. Bonvoisin*, J.-P. Launay,
C. Rovira,
J. Veciana * 2190–2193

Nanometergroße, rein organische Moleküle mit unterschiedlichen Oxidationsstufen an den Enden und langreichweitigem Elektronentransfer – Synthese sowie optische und EPR-Untersuchungen des Radikalanions eines Bis(triaryl methyl)-Diradikals

Magnetisierung und ESR-spektroskopische Daten weisen auf einen High-spin-Grundzustand ($S = 4$) von **1** in gefrorener Lösung hin. Das mit **1** verwandte offenkettige Pentaradikal hat ebenfalls einen High-spin-Grundzustand ($S = 5/2$). Diese Verbindungen könnten eine Hilfe bei der Aufklärung der Auswirkung von Defekten auf die Spinkopplung in vielzentriegen Molekülen sein.

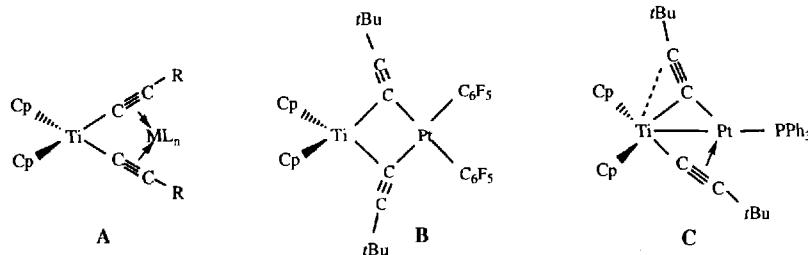


1

A. Rajca*, S. Rajca,
R. Padmakumar 2193–2195

Ein von Calixarenen abgeleitetes makrocyclisches $S = 4$ -Octaradikal und sein offenkettiges $S = 5/2$ -Pentaradikal-Analogon

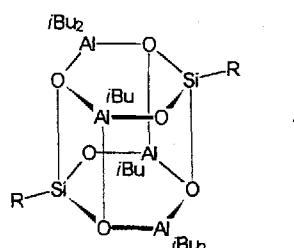
Nicht nur wie in A und B können Dialkinyl(biscyclopentadienyl)titankomplexe andere Metallkomplexfragmente koordinieren: Jetzt gelang durch Umsetzung von $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{C}t\text{Bu})_2]$ mit $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2]$ die Synthese eines Zweikernkomplexes, der im Festkörper Struktur **C** hat; in Lösung scheint eine dynamische Struktur vorzuliegen.



J. R. Berenguer, J. Forniés*,
E. Lalinde*,
A. Martín 2196–2198

$[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{C}t\text{Bu})_2]$, ein Reagens zur Alkinylübertragung: Synthese und Charakterisierung des unsymmetrisch verbrückten heterodinuclearen Komplexes $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{C}t\text{Bu})_2\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2] \cdot 0.5\text{ THF}$

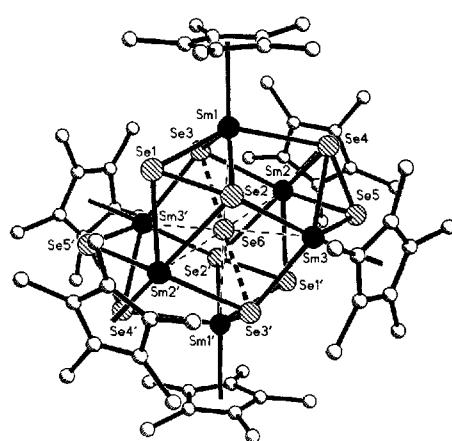
Ein Ring oder ein Käfig wird je nach eingesetztem Molverhältnis aus den Metall- und Sauerstoffatomen bei der Reaktion von $\text{RSi}(\text{OH})_3$ mit HALi/Bu_2 gebildet. Die Strukturparameter der Käfigverbindung **1** gleichen denen des Minerals Gismondin. **1** ist in organischen Lösungsmitteln löslich und könnte wegen seiner guten Abgangsgruppen für die Synthese von Alumosilicaten, insbesondere von Zeolithen, geeignet sein. $\text{R} = (2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{N}(\text{SiMe}_3)$.



M. L. Montero, I. Usón,
H. W. Roesky* 2198–2200

Lösliche organische Derivate von Alumosilicaten mit $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_4^-$ und $\text{Al}_4\text{Si}_2\text{O}_6^-$ -Gerüsten

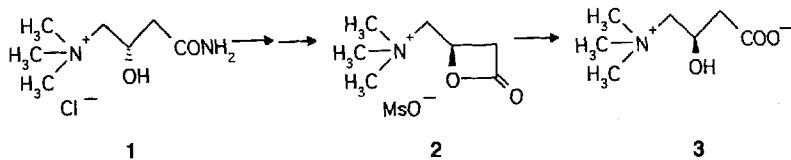
Von sechs $(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Sm}$ -Einheiten verzerrt-okaedrisch umgeben ist in der Titelverbindung (Strukturbild rechts) ein zentrales Se-Atom. Die $(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Sm}$ -Einheiten sind durch vier Paare von $(\text{Se}_2)^{2-}$ -Einheiten und zwei Se-Atome verbunden. Der Komplex enthält ein lineares $(\text{Se}_3)^{4-}$ -Teilchen, das mit dem I_3^- -Ion isoelektrisch ist.



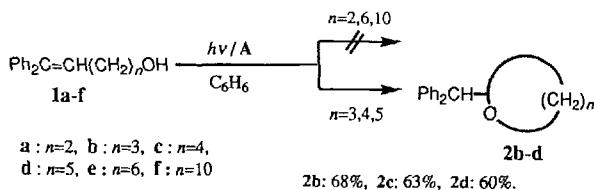
W. J. Evans*, G. W. Rabe,
M. A. Ansari,
J. W. Ziller 2200–2201

Polynukleare Lanthanoidkomplexe: Bildung von $[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Sm}]_6\text{Se}_{11}$, einem Se-zentrierten Sm_6 -Komplex

Tonnen von ungenutztem (S)-Carnitinamid 1, die bei der industriellen Herstellung des biologisch aktiven, pharmazeutisch bedeutsamen (R)-Isomers 3 anfallen, können nun zu diesem umgesetzt werden. In formal fünf Stufen gelingt die Isomerisierung über das β -Lacton 2 in einer Gesamtausbeute von 80%.



Die 9,10-Anthracendicarbonitril(A)-sensibilisierte Bestrahlung der Titelverbindungen **1a–1f** in Benzol führt bei **1b–1d** in brauchbaren Ausbeuten zu den Fünf-, Sechs- bzw. Siebenring-Produkten **2b–2d**. Die Reaktion gelingt auch mit 3-substituierten Derivaten von **1c**. Die Reaktion verläuft über einen Exciplex aus Sensibilisator A und Alken 1.



I. Bernabei, R. Castagnani,
 F. De Angelis, P. De Witt Scalfaro,
 F. Giannessi*, D. Misiti,
 S. Muck, N. Scafetta,
 M. O. Tinti 2202–2203

Vollständig enantioselektive Inversion der Konfiguration von (S)-(+)–Carnitin

K. Mizuno*, T. Tamai,
 T. Nishiyama, K. Tani,
 M. Sawasaki, Y. Otsuji 2203–2205

Intramolekulare Photocyclisierung von ω,ω -Diphenyl-(ω –1)-alken-1-olen über einen Exciplex-Lösungsmechanismus

* Korrespondenzautor

BÜCHER

Guardians of Science. Fairness and Reliability of Peer Review · H.-D. Daniel

M. Mahnig 207

Organic Photochemistry. Principles and Applications · J. Kagan

A. G. Griesbeck 207

Fragebogenaktion

2083–2090

Autorenregister und Konkordanz A–205

Neue Produkte A–201

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

Leser und Bibliothekare!

Angewandte Chemie auf CD-ROM?
 Bitte beachten Sie unseren Fragebogen auf den folgenden Seiten.