

# ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben  
von der Gesellschaft  
Deutscher Chemiker

1994/106  
23/24

Seite 2443–2640

## TITELBILD

**Das Titelbild** zeigt Emil Fischer in seinem Berliner Laboratorium um 1910 und weist auf das Schwerpunktthema der Aufsätze in diesem Heft hin: 100 Jahre Schlüssel-Schloß-Prinzip. Aus Anlaß dieses Jubiläums fand im August in Mainz eine Tagung mit dem Titel „Supramolecular Chemistry: 100 Years Schloß-Schlüssel-Prinzip“ statt. Die einführenden Worte von A. Eschenmoser, die Würdigung von Emil Fischers Leistungen durch F. Lichtenthaler sowie die Ausführungen D. Koshlands über die Erweiterung des Fischerschen Prinzips hin zur Induced-fit-Theorie bei dieser Veranstaltung sind hier wiedergegeben.



## AUFSÄTZE

Inhalt

**Emil Fischer und die supramolekulare Chemie:** Was den Entdecker des Schlüssel-Schloß-Prinzips mit den Fragestellungen dieses neuen Zweigs der Chemie verbindet, dem spürt A. Eschenmoser in diesen einführenden Bemerkungen zu einem Symposium in Mainz im August 1994 nach. Darüber hinaus charakterisiert er die beiden prinzipiellen Selektionstypen – nach und vor der Synthese, d. h. Entdeckung bzw. Design – und prognostiziert die weitere Entwicklung der Organischen Chemie.

„Um ein Bild zu gebrauchen, will ich sagen, dass Enzym und Glucosid wie Schloss und Schlüssel zueinander passen müssen, um eine chemische Wirkung auf einander ausüben zu können.“ Mit diesen Worten trat 1894 eines der erfolgreichsten Konzepte in die Welt der Organischen Chemie, aber auch der Biologie und der Medizin ein. Aus Anlaß der 100. Wiederkehr schildert F. Lichtenthaler, wie Emil Fischer zu diesem Bild gelangte, wie schnell es von anderen aufgegriffen wurde und wie vorsichtig der Erfinder selbst damit umging.

A. Eschenmoser\* ..... 2455–2455

Hundert Jahre Schlüssel-Schloß-Prinzip

F. W. Lichtenthaler\* ..... 2456–2467

Hundert Jahre Schlüssel-Schloß-Prinzip:  
Was führte Emil Fischer zu dieser Analogie?

# ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben  
von der Gesellschaft  
Deutscher Chemiker

**Kuratorium:** H. Brunner (Vorsitzender), K. Cammann, G. Ertl, H. Offermanns, H. Paulsen, H.-J. Quadbeck-Seeger (stellvertretender Vorsitzender), C. Rüchardt, H. Rudolph, W. Saenger, K. Sandhoff, D. Seebach, A. Simon, G. Wegner, E.-L. Winnacker

**Redaktion**

Tel.: Int. + 6201/606-315 • Telefax: Int. + 6201/606-331 oder -328  
Telex: 465516 vchwh d • E-Mail: angewandte@vchgroup.de in INTERNET

**Postanschrift:** Postfach 101161, D-69451 Weinheim

**Lieferanschrift** (gilt auch für Kurierdienste): Pappelallee 3, D-69469 Weinheim

**Chefredaktion:** Peter Gölitz

**Redaktion:** Ralf Baumann, Gerhard Karger, Gudrun Walter,  
Elisabeth Weber (Chefin vom Dienst)

**Redaktionsassistenz:** Jutta Göhrig, Eva Schweikart

**Sekretariat:** Claudia Heilmann • **Herstellung:** Margitta Schmitt

**Leser-Service:** Beate Geiß (Tel. -199) • **Abonnenten-Service:** Ingrid Smieja (Tel. -146)

**Anzeigen:** Norbert Schippel (Tel. -565, Fax -550)

**Autoren**, die einen Beitrag in der *Angewandten Chemie* veröffentlichen wollen, sollten vor der Abfassung ihres Manuskripts die „Hinweise für Autoren“ lesen, die jeweils im ersten Heft eines Jahrgangs nach dem Inhaltsverzeichnis gedruckt sind.

**Verlag:** VCH Verlagsgesellschaft/Verlag I  
Postfach 101161, D-69451 Weinheim

**Geschäftsführung:** Hans Dirk Köhler, Dr. Karlheinz Köpfer

**Verlagsleitung:** Dr. Eva-Elisabeth Wille

**Anzeigenleitung:** Rainer J. Roth • **Anzeigenverwaltung:** Maria Merkl

**Bankverbindungen** (Bank, Kto.-Nr., Bankleitzahl): Volksbank Weinheim, 11024807, 67092300; Dresdner Bank AG, 75111880, 67080050; Deutsche Bank, 5813209, 67070010; Bezirkssparkasse Weinheim, 00003662, 67052385; BW-Bank, 5113840200, 67020020; Postgiro-Frankfurt, 145314-600, 50010060; Postgiro-Karlsruhe, 21755-754, 66010075.

**Erscheinungsweise:** Zweimal im Monat außer in den Monaten August und Dezember (22 Ausgaben).

**Anzeigenpreise:** Zur Zeit gilt die Anzeigenpreisliste Nr. 36 vom 1. Oktober 1994.

**Bezugspreise** (incl. Versandkosten und Mehrwertsteuer; für 1995 in Klammern): Jahresbezugspreis DM 1190.00 (1398.00), Einzelheft DM 90.00 (90.00); für Mitglieder der Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh): ordentliche Mitglieder DM 288.00 (310.00), studentische Mitglieder DM 128.00 (138.00); sonstige Studenten: DM 188.00.

**Bestellungen** richten Sie bitte an Ihre Buchhandlung oder unmittelbar an den Verlag (Vertrieb). GDCh-Mitglieder können die Zeitschrift nur direkt vom Verlag beziehen. **Abbestellungen** sind nur zum Ende eines Kalenderjahrs möglich und müssen spätestens drei Monate vor diesem Termin beim Verlag (Vertrieb) eingehen. **Adressenänderungen und Reklamationen** teilen Sie bitte Ihrer Buchhandlung oder dem Verlag (Vertrieb) umgehend mit.

**Lieferung** erfolgt auf Rechnung des Empfängers. Gerichtsstand und Erfüllungsort: Weinheim.

Die *Angewandte Chemie* ist die Fortsetzung der Zeitschrift „*Die Chemie*“.

Die Wiedergabe von **Gebrauchsnamen**, **Handelsnamen**, **Warenbezeichnungen** und dgl. in dieser Zeitschrift berechtigt nicht zu der Annahme, daß solche Namen ohne weiteres von jedermann benutzt werden dürfen. Vielmehr handelt es sich häufig um gesetzlich geschützte eingetragene Warenzeichen, auch wenn sie nicht eigens als solche gekennzeichnet sind.

Alle Rechte, insbesondere die der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten. Kein Teil dieser Zeitschrift darf ohne schriftliche Genehmigung des Verlages in irgendeiner Form – durch Photokopie, Mikrofilm oder irgendein anderes Verfahren – reproduziert oder in eine von Maschinen, insbesondere von Datenverarbeitungsmaschinen verwendbare Sprache übertragen oder übersetzt werden. Von einzelnen Beiträgen oder Teilen von ihnen dürfen nur einzelne Vervielfältigungsstücke für den persönlichen und sonstigen eigenen Gebrauch hergestellt werden. Die Weitergabe von Vervielfältigungen, gleichgültig zu welchem Zweck sie hergestellt werden, ist eine Urheberrechtsverletzung. Der Inhalt dieses Heftes wurde sorgfältig erarbeitet. Dennoch übernehmen Autoren, Herausgeber und Verlag für die Richtigkeit von Angaben, Hinweisen und Ratschlägen sowie für eventuelle Druckfehler keine Haftung.

All rights reserved (including those of translation into foreign languages). No part of this issue may be reproduced in any form – by photoprint, microfilm, or any other means – nor transmitted or translated into a machine language without the permission in writing of the publishers. – This journal was carefully produced in all its parts. Nevertheless, authors, editor and publisher do not warrant the information contained therein to be free of errors. Readers are advised to keep in mind that statements, data, illustrations, procedural details or other items may inadvertently be inaccurate.

**Valid for users in the USA:** The appearance of the code at the bottom of the first page of an article in this journal (serial) indicates the copyright owner's consent that copies of the article may be made for personal or internal use, or for the personal or internal use of specific clients. This consent is given on the condition, however, that the copier pay the stated percopy fee through the Copyright Clearance Center, Inc., for copying beyond that permitted by Sections 107 or 108 of the U.S. Copyright Law. This consent does not extend to other kinds of copying, such as a copying for general distribution, for advertising or promotional purposes, for creating new collective works, or for resale. For copying from back volumes of this journal see "Permissions to Photo-Copy: Publisher's Fee List" of the CCC.

Printed in the Federal Republic of Germany

**Satz, Druck, Bindung**

Konrad Trötsch Druck- und Verlagsanstalt Würzburg GmbH

Gedruckt auf säurefrei und chlorfrei gebleichtem Papier.

Die Auflage und die Verbreitung wird von der IVW kontrolliert.

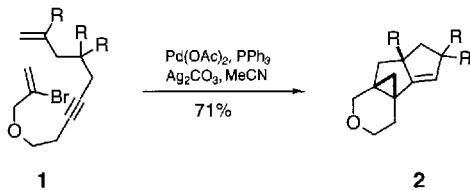
© VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-69451 Weinheim, 1994.

**Wie eine Hand in einem Handschuh diesen verformt**, so wird durch die Bindung eines Liganden die Gestalt eines Enzyms verändert. Auf der Grundlage solcher Änderungen der Proteinkonformation lassen sich Enzymaktivität und -spezifität sowie Regulation und kooperative Effekte bei Enzymen verstehen. Das vor genau 100 Jahren von Emil Fischer vorgestellte Schlüssel-Schloß-Prinzip war für D. E. Koshland, Jr., der Ausgangspunkt für die Entwicklung seiner Theorie der induzierten Anpassung (induced fit), die er im Jahr 1958 aufstellte.

D. E. Koshland, Jr.\* ..... 2468-2472

## Das Schlüssel-Schloß-Prinzip und die Induced-fit-Theorie

**Vom fast vergessenen Klassiker zu einer kreativen Antwort auf Fragestellungen der Synthese:** Die Pd-katalysierte Kupplung von Aryl- oder Alkenylhalogeniden und Alkenen, die Heck-Reaktion, und viele damit verwandte C-C-Verknüpfungen gehören seit einigen Jahren zu den etablierten Methoden der präparativen Organischen Chemie. Sie lassen sich chemo-, regio-, diastereo- und enantioselektiv führen und spielen eine Schlüsselrolle in modernen Kaskadenreaktionen. So wird aus der offenkettigen Vorstufe **1** der beeindruckend komplexe Oligocyclus **2** gebildet. R = CO<sub>2</sub>Me.



A. de Meijere\*,  
F. E. Meyer ..... 2473-2506

Kleider machen Leute: Heck-Reaktion im neuen Gewand

## HIGHLIGHTS

**Nicht mehr die schiere Größe**, sondern die durch die Verzweigung mögliche Multiplikation von Funktionen steht inzwischen im Vordergrund der Dendrimerchemie. Dies belegen unter anderem neueste Arbeiten von Newkome, Fréchet, Moore, Majoral, Meijer und anderen Autoren, die in diesem fast schon Mini-Aufsatz zu nennenden Highlight vorgestellt werden.

J. Issberner, R. Moors,  
F. Vögtle\* ..... 2507–2514

## Dendrimere: von Generationen zu Funktionalitäten und Funktionen

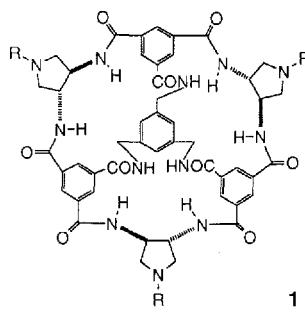
## ZUSCHRIFTEN

**Die Befunde verdichten sich**, daß es sich bei den monomeren Arylmethylverbindungen 2,4,6-Ph<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>M (M = Cu, Ag), die in einer Publikation 1988 durch spektroskopische und röntgenographische Methoden gut charakterisiert schienen, um 2,4,6-Ph<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>M/2,4,6-Ph<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Br-Gemische oder gar nur um das Arylbromid handelt. Auf theoretischen Überlegungen basierende Zweifel – insbesondere die angeblich gleich großen C-Cu- und C-Ag-Abstände betreffend – hatten diese röntgenstrukturanalytische Neuuntersuchung initiiert.

A. Haaland\*, K. Rypdal,  
H. P. Verne, W. Scherer,  
W. R. Thiel ..... 2515-2517

Die Strukturen basenfreier monomerer Arylkupfer(I)- und -silber(I)-Verbindungen; zwei falsch charakterisierte Verbindungen?

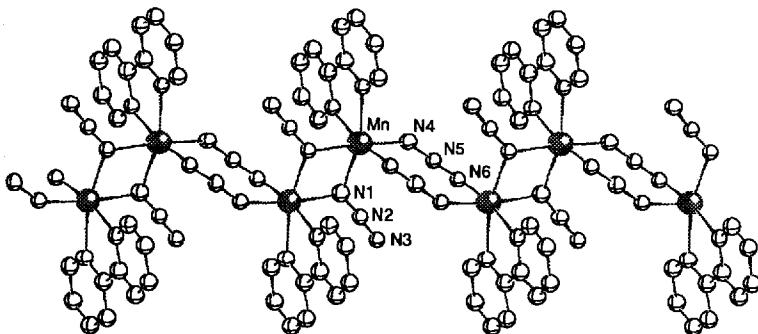
**Mehr als 50 000 Tripeptide konnten in einem Streich hinsichtlich ihrer Bindungseigenschaften gegenüber dem Rezeptor 1 getestet werden:** Eine auf Polystyrolkügelchen synthetisierte Tripeptidbibliothek (eine Verbindung pro Kugelchen) wurde dabei mit dem farbigen Rezeptor versetzt, wobei nur einige Kugelchen angefärbt wurden. Diese wurden ausgesortiert und charakterisiert. Überraschend ist die hohe Sequenzselektivität des einfach aufgebauten Wirtmoleküls 1, die es für analytische Anwendungen und Trennverfahren interessant macht. R = CO(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>-Farbstoff.



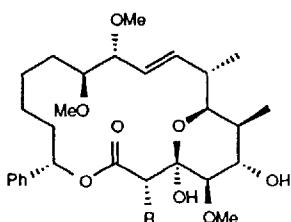
S. S. Yoon, W. C. Still\* ..... 2517-2520

## Kurze Synthese eines neuartigen $C_3$ -symmetrischen Rezeptors für die sequenzselektive Bindung von Peptiden

Aus  $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 2,2'-Bipyridin und  $\text{NaN}_3$  wurde  $[\text{Mn}(\text{N}_3)_2(\text{bpy})]_n$  synthetisiert, dessen Struktur im Kristall (siehe Bild) durch abwechselnd end-on- und end-to-end-verbrückende Azidoliganden charakterisiert ist. Das magnetische Verhalten wird durch alternierend ferro- und antiferromagnetische Wechselwirkungen zwischen den  $S = 5/2$ -Ionen beschrieben, wie es bislang nur für Kupfer(II)-Komplexe gefunden wurde.

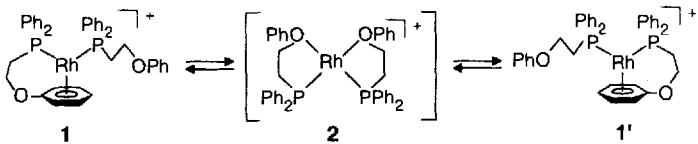


Aus dem einfachen Baustein D-Glucose konnten Soraphen **1a** ( $\text{R} = \text{CH}_3$ ) und das Derivat **1b** ( $\text{R} = \text{H}$ ) hergestellt werden. **1a** ist die Stammverbindung einer neuen Klasse von achtzehngliedrigen Makroliden mit interessanten biologischen Eigenschaften. Einer der Schlüsselschritte der Totalsynthese war die selektive Methylierung von **1b** zu **1a**.

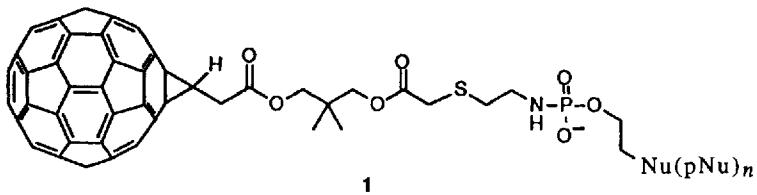


1

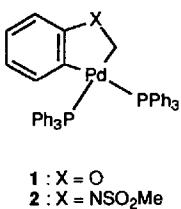
**Welcher Arenligand koordiniert?** Einen bislang unbekannten intramolekularen Austausch, bei dem die O-gebundenen Arenringe abwechselnd  $\eta^6$  an das Rh<sup>I</sup>-Zentrum binden, beobachtet man zwischen **1** und **1'**. Dieser Prozeß läuft wahrscheinlich über das Intermediat **2** mit Ether-Phosphan-Liganden ab und unterbleibt, wenn das O-Atom durch eine  $\text{CH}_2$ -Gruppe ersetzt wird.



Die Guanin-spezifische Spaltung von Oligonucleotiden gelingt mit dem Konjugat **1**, das als  $\text{Nu}(\text{pNu})_n$  einen Tetradecadesoxyribonucleotid-Rest enthält. **1** bildet mit komplementären Oligonucleotiden Duplexe und mit doppelsträngigen Oligonucleotiden Triplexe. Die Bestrahlung der Komplexe führt – wahrscheinlich über die Bildung von Singulett-Sauerstoff – zur ortsspezifischen Spaltung der Zielsequenzen.



Durch intramolekulare Pd-C-Kupplung ist der Oxa-palladacyclus **1** zugänglich, eine Modellverbindung für eine Zwischenstufe beim Transmetallierungsschritt der Stille-Kupplung. Komplexe vom Typ **1** reagieren glatt mit Alkyl-, Allyl-, Benzyl- und Acyl-halogeniden unter Knüpfung von C-C-Bindungen. Auf analoge Weise können auch Derivate von **1** und die azaanaloge Verbindung **2** erhalten werden.



R. Cortés, L. Lezama,  
J. L. Pizarro, M. I. Arriortua,  
X. Solans, T. Rojo\* ..... 2520–2521

Alternierende ferro- und antiferromagnetische Wechselwirkungen in einer Mn<sup>II</sup>-Kette mit abwechselnd end-on- und end-to-end-verbrückenden Azidoliganden

S. Abel, D. Faber,  
O. Hüter, B. Giese\* ..... 2521–2523

Totalsynthese von Soraphen A<sub>1a</sub>

E. T. Singewald,  
C. A. Mirkin\*, A. D. Levy,  
C. L. Stern ..... 2524–2526

Synthese, Charakterisierung und Reaktivität von Klavierstuhl-Rhodium(I)-Komplexen mit hemilabilen, über eine Aren- und eine Phosphanogruppe koordinierenden Liganden

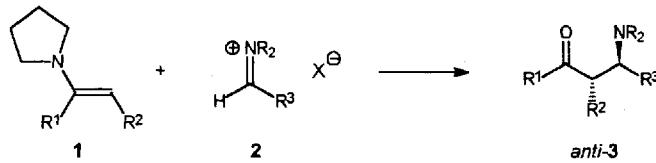
A. S. Boutorine,  
H. Tokuyama, M. Takasugi,  
H. Isobe, E. Nakamura,  
C. Hélène\* ..... 2526–2529

Fulleren-Oligonucleotid-Konjugate: photo-induzierte sequenzspezifische DNA-Spaltung

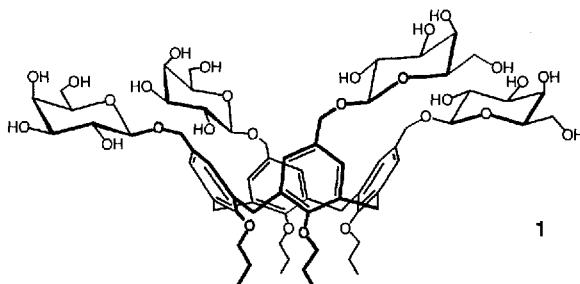
D. J. Cárdenas, C. Mateo,  
A. M. Echavarren\* ..... 2529–2531

Synthese von Oxa- und Azapalladacyclen aus Organostannanen

**Sehr gute Ausbeuten und Diastereoselektivitäten,** milde Reaktionsbedingungen, leichte Reaktionsführung und preisgünstige Ausgangsverbindungen – diese Vorteile bietet die Umsetzung der (*E*)-Enamine **1** mit den Iminiumsalzen **2** zu den Mannich-Basen **3**. Da Mannich-Basen wichtige Synthesebausteine in der Wirkstoff- und Naturstoffchemie sind, findet diese Methode bestimmt breite Anwendung.

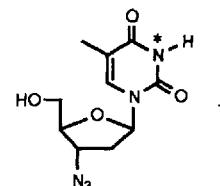


**Eine chirale hydrophile Umgebung** an einem der beiden Ränder von Calix[4]aren kennzeichnet Glycosylderivate wie das wasserlösliche Tetragalactosylcalixaren **1**. Dieses könnte sich als synthetischer Rezeptor für polare organische Moleküle eignen.



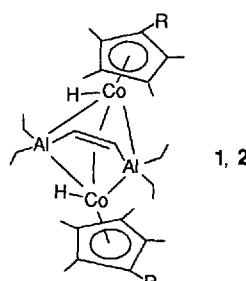
**Geeignet isotopenmarkierte Nucleoside** sind für die Aufklärung der Struktur von Nucleinsäuren, von Wirkstoff-Bindungseigenschaften und von Prozessen der molekularen Erkennung von außerordentlicher Bedeutung. Es wird eine milde, allgemein anwendbare Strategie zur Einführung von  $^{15}\text{N}$  in die 3-Position von Pyrimidinnucleosiden am Beispiel der Umwandlung von AZT in [ $^{3-15}\text{N}$ ]AZT **1** beschrieben (\* = isotopenmarkiert).

**Wie viele Metallatome können an eine C=C-Einheit koordiniert werden?** Vier lautet die Antwort für die Co-Al-Cluster **1** ( $\text{R} = \text{Me}$ ) und **2** ( $\text{R} = \text{Et}$ ), die ersten  $\mu\text{-}\eta^2:\eta^2$ -verbrückten Dialuminioethen-Cluster. Die roten bzw. braunroten Komplexe entstehen bei der Umsetzung von  $[\text{Cp}^+(\eta^2\text{-ethen})_2\text{Co}]$  ( $\text{Cp}^+ = \text{C}_5\text{Me}_5, \text{C}_5\text{Me}_4\text{Et}$ ) mit  $\text{AlEt}_2\text{H}$  in ca. 30% Ausbeute.



A. Marra,  
M.-C. Scherrmann,  
A. Dondoni\*, A. Casnati,  
P. Minari,  
R. Ungaro\* ..... 2533–2535

Zuckercalixarene: Synthese von Calix[4]-arenen mit *O*-Glycosylsubstituenten am oberen oder unteren Rand



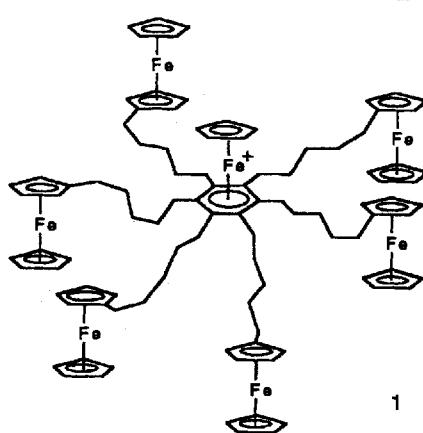
X. Ariza, V. Bou,  
J. Vilarrasa\*, V. Tereshko,  
J. L. Campos ..... 2535–2537

Eine kurze Synthese von [ $^{3-15}\text{N}$ ]-3'-Azido-3'-desoxythymidin (N3-markiertes AZT) über 3-Nitro-AZT

J. J. Schneider\*, C. Krüger,  
M. Nolte, I. Abraham,  
T. S. Ertel, H. Bertagnolli ..... 2537–2540

$[(\text{Cp}^*\text{CoH})_2\text{-}\mu\text{-}\{\eta^2\text{:}\eta^2\text{-}cis\text{-}\mu\text{-}[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Al}\text{-CH=CH-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]\}]$  und  $[(\text{Cp}^*(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)\text{CoAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)]$ : Synthese und Struktur ungewöhnlicher Co-Al-Clusterverbindungen

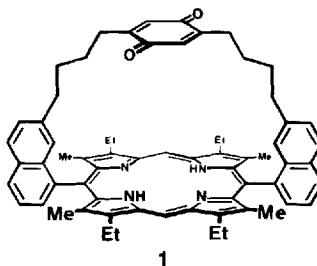
**Die kationische Hexaferrocenylverbindung 1** lässt sich effizient synthetisieren, als  $\text{PF}_6^-$ -Salz isolieren (orange-rote Mikrokristalle) und durch Mößbauer-Spektroskopie sowie Cyclovoltammetrie – 1e-Reduktion zur Neutralverbindung und 6e-Oxidation zum Heptakation – charakterisieren.



J.-L. Fillaut, J. Linares,  
D. Astruc\* ..... 2540–2542

Einstufiger Sechs-Elektronen-Transfer in einem siebenkernigen Eisenkomplex: Isolierung beider Redoxformen

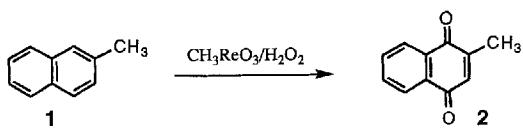
**Wie verändert sich die Elektronenübertragung** in Abhängigkeit vom Abstand zwischen Chinon- und Porphyrineinheit in Cyclophanen vom Typ 1? Über die Synthese und die Eigenschaften von Cyclophanen mit Benzol-, Naphthalin-(1) und Anthracenspacern, die mit spektroskopischen, röntgenographischen und Rechenmethoden untersucht wurden, berichten H. A. Staab et al.



H. A. Staab\*, A. Feurer,  
R. Hauck ..... 2542–2545

Porphyrin-Chinon-Cyclophane mit abgestuft varierten Donor-Acceptor-Abständen

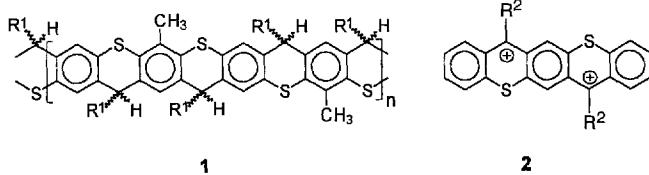
**Die Methyltrioxorhenium(VII)-katalysierte Oxidation** von 2-Methylnaphthalin 1 mit Wasserstoffperoxid führt in guter Ausbeute und hoher Regioselektivität zu Vitamin K<sub>3</sub> 2. Bei der jetzt noch üblichen industriellen Synthese von 2 mit Chromsäure entstehen pro Kilogramm Produkt 18 kg chromhaltiger Abfall.



W. Adam\*,  
W. A. Herrmann,  
J. Lin, C. R. Saha-Möller,  
R. W. Fischer,  
J. D. G. Correia ..... 2545–2546

Homogenkatalytische Oxidation von Arenen und eine neue Synthese von Vitamin K<sub>3</sub>

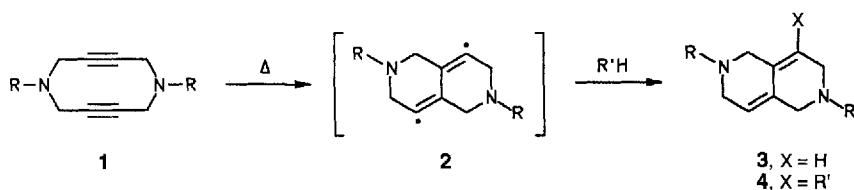
**Hohe Molmasse, einheitliche Struktur und sehr gute Löslichkeit** zeichnen die neuartigen Leiterpolymere 1 aus. Mit der Erzeugung des Dikations 2 aus einem zu 1 analogen Modellsystem gelingt der Nachweis, daß 1 ein potenter Vorläufer zur Herstellung von heteroanalogen, ionischen Poly[n]acenen ist.  
 $R^1 = p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-}n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}$ ,  $R^2 = p\text{-C}_6\text{H}_4t\text{Bu}$ ; Gegenion  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ .



T. Freund, U. Scherf,  
K. Müllen\* ..... 2547–2549

Leiterpolymere mit Heteroacen-Gerüst

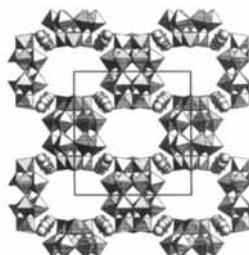
Auch nichtkonjugierte Diine können über die Bildung eines Diradikals cyclisiert werden. Bei der Thermolyse von 1 ( $R = i\text{Pr}$ ) entsteht zunächst das 1,4-Didehydrobutadien 2, das mit einem H-Donor  $R'\text{H}$ , z.B. dem Lösungsmittel, zu den Abfangprodukten 3 und 4 reagiert. Die Reaktivität von 1 wird auf die elektronische Aktivierung durch die N-Arme, einen hinreichend kleinen Abstand zwischen den zu verknüpfenden C-Atomen und Energiegewinne bei der Bildung der  $\sigma$ - und  $\pi$ -Bindungen zurückgeführt.



R. Gleiter\*, J. Ritter ..... 2550–2552

1,4-Didehydrobutadien: das Zwischenprodukt einer neuen Klasse thermisch induzierter intramolekularer Alkinkupplungen

Nahezu rechteckige Hohlräume weist die Struktur der Titelverbindung (Ausschnitt im Bild rechts) auf, des ersten Heteropolyoxowolframats mit definierten Mikroporen. Dieses wurde in einer Hydrothermalreaktion aus  $\text{W}$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  und Hexamethylendiamin hergestellt. Ob die Verbindung Oxidationen katalysieren oder als Träger in formselektiven Reaktionen dienen kann, muß sich noch zeigen.



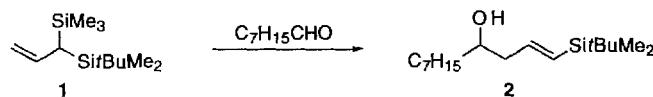
M. Hölscher, U. Englert,  
B. Zibrowius,  
W. F. Hölderich\* ..... 2552–2554

$(\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_3)_4[\text{W}_{18}\text{P}_2\text{O}_{62}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , ein mikroporöser Festkörper aus Dawson-Anionen und Hexamethylendiamin

**Das am stärksten sattelförmig verbogene Porphyrin**, das bislang charakterisiert wurde, ist das Dikation  $[H_4\text{obrtp}]^{2+}$  ( $H_2\text{obrtp} = \text{Octabromtetraphenylporphyrin}$ ). Seine Pyrrolringe sind in der Verbindung  $[H_4\text{obrtp}][\text{CF}_3\text{COO}]_2 \cdot 0.5\text{CHCl}_3$  im Kristall um  $62^\circ$  gegeneinander gekippt, und die  $\beta$ -Pyrrol-C-Atome sind mehr als  $1.5\text{\AA}$  von der mittleren Ebene des Porphyrinrings entfernt. Diese extreme Verbiegung ist die Folge der sterisch anspruchsvollen Substituenten an der Porphyrinperipherie und der vier Protonen im Zentrum des Gerüstes.

- M. O. Senge\*,  
T. P. Forsyth, L. T. Nguyen,  
K. M. Smith ..... 2554–2557
- Sterisch gespannte Porphyrine – Einfluß der Kernprotonierung und der peripheren Substituenten auf die Konformation bei tetra-meso-, octa- $\beta$ - und dodecasubstituierten Porphyrin-Dikationen

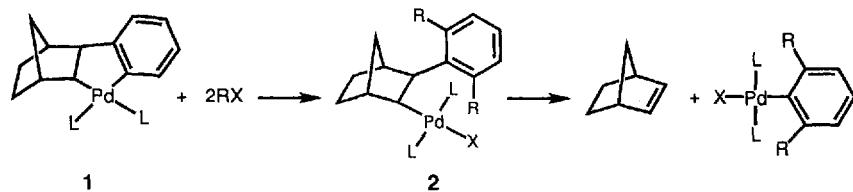
**Nur eine der zwei C-Si-Bindungen in 1 reagiert** bei der Umsetzung mit Octanal zu 2. Die Disilylverbindung 1 und auch Silylstannylverbindungen, nützliche Reagentien in der organischen Synthese, konnten regioselektiv (>99:1) durch Hydridübertragung aus den entsprechenden Allylacetaten hergestellt werden.



- M. Lautens\*,  
P. H. M. Delanghe ..... 2557–2559

Regioselektive Palladium-katalysierte Reduktion von 3,3-heterodimetallierten Allylacetaten – Synthese und Reaktivität von dimetallierten Allylverbindungen

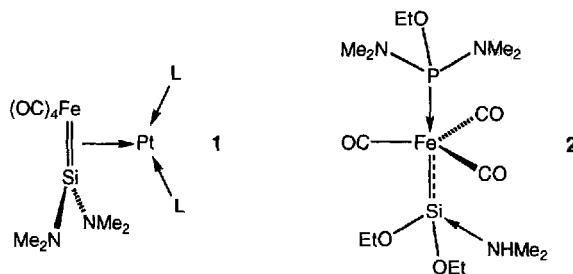
**Spontan kommt es zum Bruch der C-C-Bindung**, die den aliphatischen und aromatischen Teil des Norbornylphenyl-Liganden in Palladacyclen wie 1 verbindet, nachdem die selektive meta-Dialkylierung des Arenrings mit der Bildung des Intermediats 2 beendet ist. Diese Reaktion verläuft glatt und ohne  $\beta$ -H-Eliminierung mit Alkyl- und Benzylhalogeniden RX.



- M. Catellani\*,  
M. C. Fagnola ..... 2559–2561

Palladacyclen als Intermediate der selektiven Dialkylierung von Arenen mit anschließender Fragmentierung

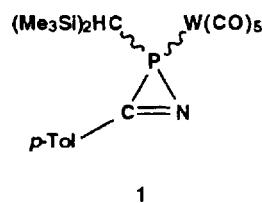
**Durch ein elektronenarmes PtL<sub>2</sub>-Komplexfragment stabilisiert** – und nicht wie üblich durch einen Elektronendonator – sind die ungewöhnlichen Silylenkomplexe 1. Der basenstabilisierte Komplex 2 entsteht aus  $[\text{Fe}(\text{CO})_4\{\text{P}(\text{OEt})_3\}]$  und  $\text{HSi}(\text{NMe}_2)_3$ , d. h. bei der Bildung von 2 tauschen die EtO- und NMe<sub>2</sub>-Gruppen der Liganden aus.



- U. Bodensieck,  
P. Braunstein\*, W. Deck,  
T. Faure, M. Knorr,  
C. Stern ..... 2561–2564

Platin-Eisen-Silylen-Komplexe und metallinduzierter Substituentenaustausch zwischen  $\text{Si}(\text{NMe}_2)_3^-$  und  $\text{P}(\text{OEt})_3$ -Liganden

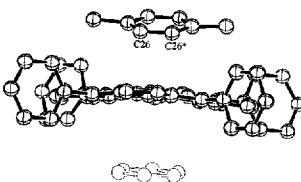
**Thermisch überraschend instabil** ist der 2*H*-1,2-Azaphosphiren-Wolframkomplex 1 in Lösung; mit Acetylenderivaten und Benzaldehyd gelingt die Abfangreaktion eines aus 1 beim Erwärmen intermediär gebildeten terminalen Phosphhandiyil-Wolframkomplexes. Die Reaktion von 1 mit Benzaldehyd ist ein neuer und zugleich diastereoselektiver Zugang zu Oxaphosphiran-Wolframkomplexen. R = *p*-Tolyl.



- R. Streubel\*,  
A. Kusenberg,  
J. Jeske, P. G. Jones ..... 2564–2566

Thermisch induzierte Ringspaltung eines 2*H*-1,2-Azaphosphiren-Wolframkomplexes

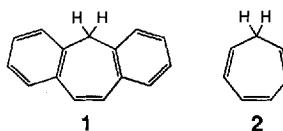
**Ligand oder Solvat?** Diese Frage stellt sich bei der rechts wiedergegebenen Anordnung des Kations und zweier *p*-Xylol-Moleküle in **1** im Kristall. **1**, in dem es erstmals gelang, ein nicht durch das Anion koordiniertes  $[\text{Fe}(\text{tpp})]^+$  nachzuweisen, zeigt, daß diese Frage nicht streng zu beantworten ist, und es weist einen neuen Weg zu nichtkoordinierenden Anionen. tpp = Tetraphenylporphyrinat.



Z. Xie, R. Bau,  
C. A. Reed\* ..... 2566–2568

Das „freie“  $[\text{Fe}(\text{tpp})]^+$ -Ion und ein neuer Weg zum am wenigsten koordinierenden Anion

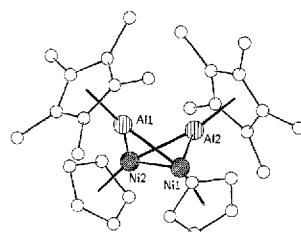
**H-Verschiebung und Ringschluß statt Deprotonierung:** Suberen **1**, nicht aber die Stammverbindung Cycloheptatrien **2**, weist die aufgrund von MO-Überlegungen erwartete Photoreaktivität auf. Anhand von semiempirischen Rechnungen wird dieser Unterschied auf eine Zustandskreuzung bei der Relaxation des angeregten Zustandes von **2** zurückgeführt.



H.-M. Steuhl,  
M. Klessinger\* ..... 2568–2570

CH-Acidität im angeregten Zustand: theoretische Untersuchungen an Suberen und Cycloheptatrien

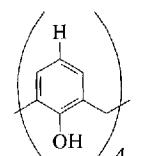
Eine Schmetterlingsstruktur weist die  $\text{Ni}_2\text{Al}_2$ -Einheit in der Titelverbindung auf, die aus  $[(\text{Cp}^*\text{Al})_4]$  und  $[\text{Cp}_2\text{Ni}]$  zugänglich ist. Die Ebenen der  $\text{Cp}^*$ -Liganden stehen dabei nahezu senkrecht zu den  $\text{Ni}_2\text{Al}$ -Dreiecksflächen. Der  $\text{NiAl}$ -Komplex ist diamagnetisch, geringfügig luft- und feuchtigkeitsempfindlich und überraschend stabil.



C. Dohmeier,  
H. Krautscheid,  
H. Schnöckel\* ..... 2570–2571

$[(\text{CpNi})_2(\text{Cp}^*\text{Al})_2]$ :  $\text{Cp}^*\text{Al}$  als verbrückender Zweielektronen-Ligand

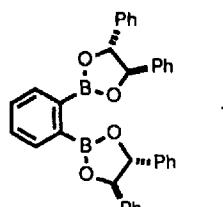
Durch Komplexbildung mit (Aren)ruthenium(n)-Einheiten können Calixarene auch zu Wirtverbindungen für Anionen werden. Das Hexakation aus dem Calixaren **1** und vier an den Phenylgruppen gebundenen (*p*-Cymol)Ru-Komplexfragmenten kann, wie die Röntgenstrukturanalyse zeigt, ein  $\text{BF}_4^-$ -Ion aufnehmen. Das  $\text{BF}_4^-$ -Ion befindet sich dabei tief im molekularen Hohlraum.



J. W. Steed, R. K. Juneja,  
J. L. Atwood\* ..... 2571–2573

Eine wasserlösliche molekulare „Bärenfalle“ mit der Fähigkeit zur Komplexbildung von Anionen

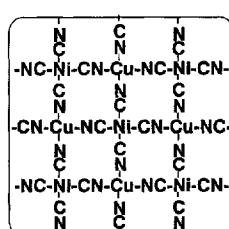
Auf Lewis-Säure/Lewis-Base-Wechselwirkungen und Wasserstoffbrückenbindungen beruht wahrscheinlich die kooperative Bindung von zwei Molekülen Benzylamin an den chiralen Diboronsäureester **1**. NMR-spektroskopisch kann stets nur der 1:2-Komplex aus der Lewis-Säure **1** und dem Amin nachgewiesen werden, was nahelegt, daß die Bindung des ersten Aminmoleküls die strukturellen Voraussetzungen für die Anlagerung des zweiten schafft.



K. Nozaki, M. Yoshida,  
H. Takaya\* ..... 2574–2576

Eine chirale Lewis-Säure mit zwei „Metall“zentren: kooperative Bindung von zwei Aminmolekülen an einen chiralen Diboronsäureester

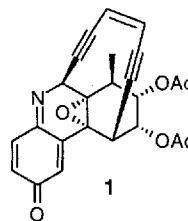
Zwei Metallarten in ein zweidimensionales mesoskopisches Aggregat zu integrieren gelang durch Eintauchen eines Multidoppelschicht-Films zunächst in eine Lösung von  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  und danach in eine  $\text{Cu}^{2+}$ -Lösung. Das Aggregat (rechts idealisiert dargestellt) ist durch eine Einkristall-analoge anisotrope Orientierung gekennzeichnet.



N. Kimizuka, T. Handa,  
I. Ichinose,  
T. Kunitake\* ..... 2576–2577

Mesoskopische Schichten aus einer cyano-verbrückten Cu-Ni-Koordinationsverbindung; Templatssynthese in den Zwischenschichten von gegossenen Multidoppelschicht-Filmen

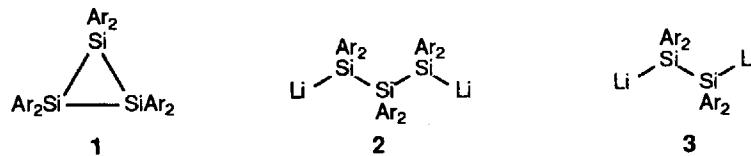
**Auf dem Weg zu einer Totalsynthese des cytotoxischen Dynemicins A** kann **1** als Dienophil verwendet werden. Aber auch **1** ist eine potente, durch die Fähigkeit zur Spaltung von DNA cytotoxisch wirksame Verbindung: In-vitro- und In-vivo-Untersuchungen ergaben, daß **1** zwei häufig verwendete Antitumor-Wirkstoffe deutlich übertrifft. Synthetisiert wurde **1** durch geschickte Oxidation einer empfindlichen, instabilen Hydroisochinolin-Zwischenstufe.



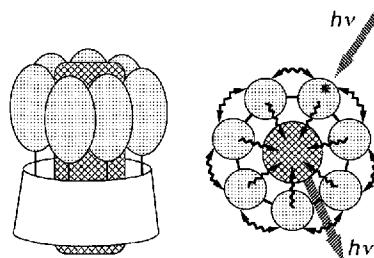
- M. D. Shair, T. Yoon,  
T.-C. Chou,  
S. J. Danishefsky\* ..... 2578–2580

Endiin-Chinonimine: verklinerte, biologisch aktive Dynemicinanaloga

**Die Umsetzung des Cyclotrisilans **1** mit Lithium** führt, in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen, entweder zum terminal dilithiierten Trisilan **2** oder zum vicinalen Dilithiodisilan **3**; diese Silane, deren Strukturen im Kristall bestimmt werden konnten, sind jeweils die ersten Beispiele für ihre Verbindungsklasse. Ar = 2-(Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.



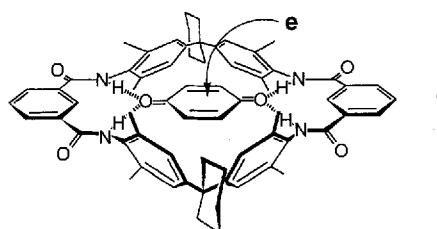
**Ein wasserlösliches, sieben Naphthoatchromophore tragendes  $\beta$ -Cyclodextrin** bildet mit einem Merocyaninfarbstoff einen sehr stabilen 1:1-Einschlußkomplex, der den Antennen-Effekt in Photosynthese-Einheiten nachahmt (Bild rechts). Der Energietransfer von den Naphthoatgruppen auf das Merocyanin findet mit einer Wirksamkeit von 100% statt.



- L. Jullien, J. Canceill,  
B. Valeur\*, E. Bardez,  
J.-M. Lehn\* ..... 2582–2584

„Antennen-Effekt“ in multichromophoren Cyclodextrinen

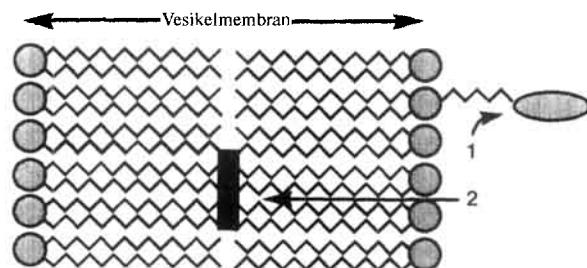
**Nicht nur komplexiert**, sondern auch für die elektrochemische Reduktion aktiviert wird der Gast in Komplexen wie **1**. Dies ist im Hinblick auf die Vorgänge bei der Photosynthese von großem Interesse.



- P. A. Brooksby, C. A. Hunter\*,  
A. J. McQuillan\*, D. H. Purvis,  
A. E. Rowan, R. J. Shannon,  
R. Walsh ..... 2584–2587

Supramolekulare Aktivierung von *para*-Benzochinon

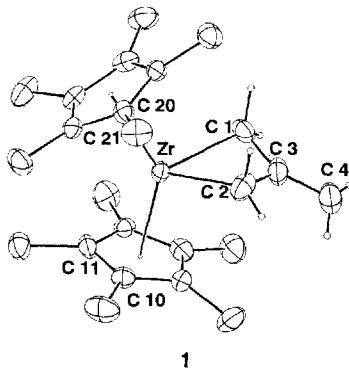
**Die Epoxidierung von Alkenen mit Disauerstoff** katalysiert das unten schematisch dargestellte Modellsystem (**1**: ein Rh<sup>III</sup>-Komplex, **2**: ein Manganporphyrin) für membrangebundenes Cytochrome P<sub>450</sub>. Die mit diesem Katalysator erreichten Wechselzahlen sind in der gleichen Größenordnung wie die mit dem natürlichen System erhaltenen.



- A. P. H. J. Schenning,  
D. H. W. Hubert, J. H. van Esch,  
M. C. Feiters,  
R. J. M. Nolte\* ..... 2587–2588

Ein zwei Metalle enthaltendes Modellsystem für Cytochrome P<sub>450</sub>: Einfluß des Membranmilieus auf die katalytische Oxidation

Als gewinkeltes Metallocen mit einem seitlich  $\eta^3$ -gebundenen Trimethylenmethan(tmm)-Liganden liegt die Titelverbindung **1** (Strukturbild rechts) im Kristall vor. Die Abstände Zr-C1 und Zr-C2 entsprechen starken  $\sigma$ -Bindungen zu den terminalen C-Atomen des tmm-Liganden, der Abstand Zr-C3 einer zusätzlichen schwachen  $\sigma$ -Bindung zum zentralen C-Atom. **1** reagiert mit Verbindungen wie Methylformiat und *tert*-Butylisocyanat, die polare Doppelbindungen enthalten, unter Bildung von Sechsring-Insertionsprodukten.



G. E. Herberich\*,  
C. Kreuder,  
U. Englert ..... 2589–2590

Bis(pentamethylcyclopentadienyl)( $\eta^3$ -trimethylenmethan)zirconium: ein neuer Bindungsmodus des Trimethylenmethan-Liganden

\* Korrespondenzautor

## Neuerscheinungen

2592

Autorenregister und Konkordanz A–253

Neue Produkte A–247

Vorschau A–254

Veranstaltungen 2454, 2591

Jahresregister der Aufsätze und Highlights 2597

Autorenjahresregister 2600

Stichwortjahresregister 2611

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

## VERANSTALTUNGEN

### Universität Tübingen



### Einladung zum 2. Deutschen Peptidkolloquium 30. und 31. März 1995

Es werden Beiträge zu folgenden Themen erwartet:

- Synthese, Analytik und Biologie von Peptiden
- Multiple Peptidsynthese und Peptidbibliotheken
- Peptidmimetika und modifizierte Peptide
- Neue biologisch aktive Peptide, Struktur-Aktivitätsbeziehungen
- Entwicklungen in Diagnostik und Therapie
- Peptide in der Immunologie und Gentherapie
- Konformationsuntersuchungen und Molecular Modeling

Am 29.3. findet ein Begrüßungs- und am 31.3. ein Abschlußabend statt.

**Symposiumbeitrag:** 250.- DM, Doktoranden und Begleitpersonen 130.- DM

**Anmeldungen für Teilnahme und Poster / Kurvvorträge (1 Seite Abstract) bis 31.1.1995 an:**

Prof. Dr. Günther Jung, Institut für Organische Chemie, Universität Tübingen, Auf der Morgenstelle 18  
D-72076 Tübingen, Tel./Fax (07071) 29-6925