

# ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben  
von der Gesellschaft  
Deutscher Chemiker

1995  
107/10

Seite 1135–1242

## TITELBILD

Das **Titelbild** zeigt die Anordnung zweier 1:1-Komplexe aus einem cyclischen Zinkporphyrin-Tetramer ( $Zn_4\text{-I}$ ) mit einer zentralen *meso*-Tetra-4-pyridyl-porphyrin-Einheit ( $H_2\text{-Py}_4\text{P}$ ) im Kristall; Blickrichtung ist dabei die senkrechte Achse (Farbcodes: lila = N, blau = C, gelb = Zn). Durch den zentralen Porphyrinliganden, der über jeweils ein N-Atom der Pyridyleinheiten an ein Zinkzentrum in  $Zn_4\text{-I}$  koordiniert, wird die gesamte Anordnung der fünf Porphyrine konformativ fixiert; in Lösung nimmt, wie NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigen, der Komplex  $H_2\text{-Py}_4\text{P} \cdot Zn_4\text{-I}$  eine wattenförmige Konformation ein. Das Bild wurde mit dem Programm Insight II von Biosym Technologies, San Diego, auf einer Silicon Graphics Workstation erzeugt. Wir danken Dr. Robert Thomas und Prof. Dr. François Diederich, ETH Zürich, für ihre Hilfe bei der Produktion dieses Bildes. Mehr über die Struktur und die Fluoreszenzeigenschaften dieses Mehrkomponentensystems berichten S. Anderson et al. auf Seite 1196 ff.

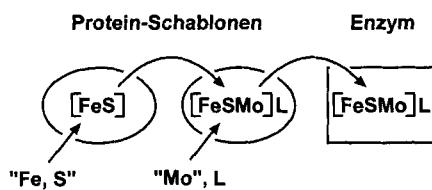


## AUFSÄTZE

Inhalt

**Die Suche nach neuen metallkatalysierten asymmetrischen Reaktionen** eröffnet einige einzigartige Einblicke in die Effekte, die von chiralen Liganden auf Metallkatalysatoren ausgeübt werden. In besonderen Fällen ermöglicht der Zusatz von bestimmten Liganden zu einem existierenden katalytischen Prozeß das Ablaufen einer schnelleren, ligandenbeschleunigten, asymmetrischen Reaktion. Dieses Phänomen (ligand accelerated catalysis) ist entscheidend für den Erfolg einiger Übergangsmetall-katalysierter Reaktionen, von denen Chemiker mittlerweile intensiv Gebrauch machen.

Daß die Natur mehrstufige anorganische Clustersynthese betreibt, beweist die Interpretation von Ergebnissen genetischer Studien zur biologischen  $N_2$ -Fixierung. Welche Kunstgriffe die Natur zur rechts schematisch dargestellten Assemblierung des komplexen Reaktionszentrums – eines MoFeS-Clusters – des konventionellen Nitrogenase-Enzymsystems anwendet und welche neuen Prinzipien sich hieraus für die bislang nicht gelungene In-vitro-Synthese dieses Clusters ergeben, wird umrissen.



D. J. Berrisford\*, C. Bolm\*,  
K. B. Sharpless\* ..... 1159–1171

Ligandenbeschleunigte Katalyse

A. Müller\*, E. Krahn ..... 1172–1179

Zur Bildung des FeMo-Cofaktors der Nitrogenase in der Natur und im Reagensglas – ein Zusammenspiel von Genetik und Chemie

# HIGHLIGHTS

**Ein einfacher Weg zu maßgeschneiderten Hohlräumen** für die molekulare Erkennung neutraler, organischer Gäste: Man nehme difunktionelle Chelatliganden und Metall-Ionen mit einer bevorzugten Koordinationsgeometrie und schon erhält man in meist hohen Ausbeuten „planare Kästen“, Zylinder oder Tetraeder. Ganz so einfach ist es zwar nicht, aber berechtigte Hoffnungen wecken die hier vorgestellten Untersuchungen dennoch.

C. A. Hunter\* ..... 1181–1183

Selbstorganisation molekular dimensionierter „Kästen“

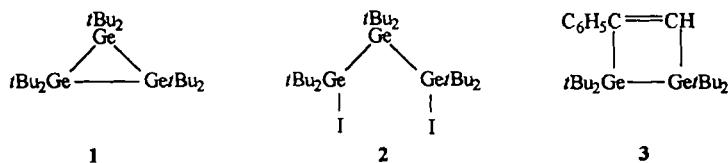
**Nein** – ist die Antwort des Autors dieses Highlights auf die Titelfrage. Obwohl zwei neuere Arbeiten von Allen und Capitani sowie Anderson et al. Argumente dafür bringen, daß das Konzept der metallischen Bindung als etwas Besonderes besser zugunsten der Konzepte der kovalenten und der ionischen Bindung aufgegeben werden sollte, ist J. C. Schön der Überzeugung, daß die metallische Bindung – richtig verstanden als qualitatives Konzept – weiter ihre Existenzberechtigung als Handwerkszeug des Festkörperchemikers hat.

J. C. Schön\* ..... 1183–1185

Läuten bereits die Totenglocken für die metallische Bindung?

# ZUSCHRIFTEN

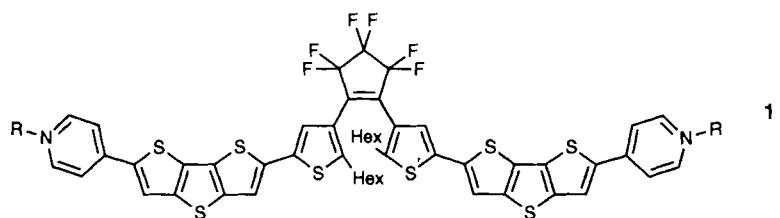
**Als Konglomerat kristallisiert das helicale 1,3-Diodotrigerman **2**, aus dem enantiomerenreine Einkristalle aussortiert werden können. Es entsteht aus Hexa-*tert*-butylcyclotrigerman **1** und Iod unter Spaltung einer Ge-Ge-Bindung. Photolysen von **1** führen hingegen zu Tetra-*tert*-butyldigermen, das mit Phenylacetylen das Cycloaddukt **3** ergibt.**



M. Weidenbruch\*, A. Hagedorn,  
K. Peters,  
H. G. von Schnering ..... 1187–1188

Reaktionen von Hexa-*tert*-butylcyclotrigerman: Isolierung eines enantiomerenreinen 1,3-Diodotrigermans

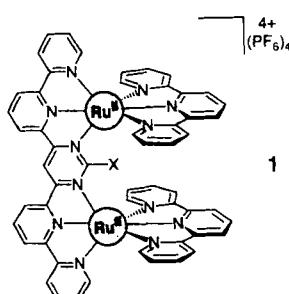
**Die reversible photochemische Umwandlung** zwischen der offenen Form **1**, einem starken Fluorophor, und der geschlossenen Form mit zentralem, hexylsubstituierten Sechsring, die nur schwach fluoresziert, ermöglicht die Modulation der Lichtemission in diesem System. Dieser gezielt variierbare Prozeß ist für die optische Datenspeicherung von Interesse. R = CH<sub>3</sub><sup>+</sup>, Gegenion = CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>.



G. M. Tsivgoulis,  
J.-M. Lehn\* ..... 1188–1191

Optische molekulare Funktionseinheiten: reversibel photoschaltbare Fluorophore zum zerstörungsfreien Lesen optischer Speichermedien

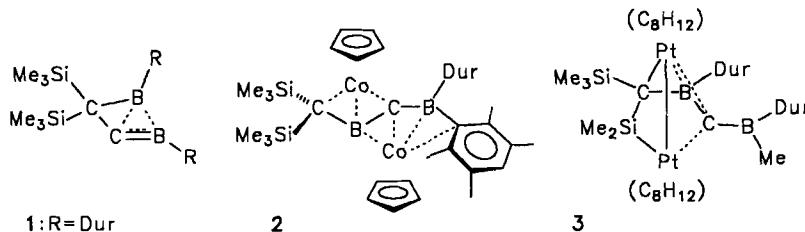
**Linear durch den Brückenliganden fixierte Metallzentren**, die durch diesen miteinander wechselwirken können, enthalten neue Ruthenium(II)-Komplexe, deren Struktur an einen Rechen erinnert. Die grünen, redoxaktiven Komplexe **1** (X = H, 9-Anthryl) wären in diesem Bild ein molekularer Rechen mit zwei bzw. drei Zinken.



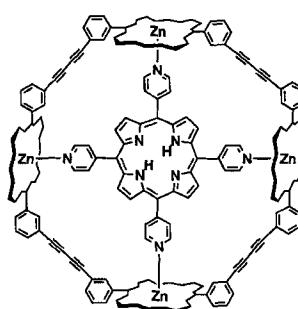
G. S. Hanan, C. R. Arana,  
J.-M. Lehn\*, D. Fenske ..... 1191–1193

Synthese, Struktur und Eigenschaften zwei- und dreikerniger Ru<sup>II</sup>-Komplexe mit rechenartiger Struktur

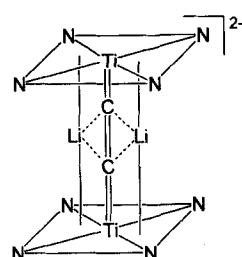
**Als Diborylcarbene**  $>\text{B}-\ddot{\text{C}}-\text{B}<$  können die komplexstabilisierten Liganden in **2** und **3** betrachtet werden. Sie entstehen aus dem nichtklassischen Boriranylidienboran **1** und  $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$  bzw.  $[\text{Pt}(\text{C}_8\text{H}_{12})_2]$ . In **2** ist die CoBCBCCo-Einheit nahezu planar (Dur = 2,3,5,6-Tetramethylphenyl).



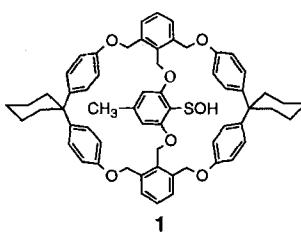
In einer Wannen-Konformation fixiert ist die rechts gezeigte Anordnung von fünf Porphyrinen in Lösung und im Kristall. Aufgrund der Selbstassoziation dieser Modellverbindung für Antennenmoleküle in photosynthetischen Reaktionszentren ist die Fluoreszenz sowohl der zentralen Tetrapyridylporphyrin-Einheit als auch des Zinkporphyrin-Tetramers gelöscht.



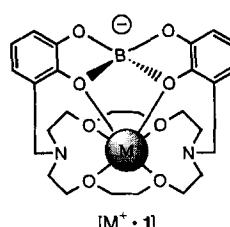
Unter welchen Bedingungen wird aus einem Kohlenwasserstoff ein Kohlenstoffgerüst in einem molekularen Metallcarbid? Beispielsweise durch Umsetzung mit einem elektronenreichen Komplexfragment unter reduzierenden Bedingungen. So entstand das rechts schematisch gezeigte Komplex-Anion mit „nacktem“  $\text{C}_2$  bei der Umsetzung von Ethylen mit (*meso*-Octaethylporphyrinogen)titan in Gegenwart von Li-Metall.



Eine Fülle hochselektiver Reaktionen könnte dank des hier vorgestellten Ansatzes zugänglich werden: Eine reaktive funktionelle Gruppe wird im Innern eines schüsselförmigen molekularen Gerüsts platziert, wodurch beispielsweise Dimerisierungen unterbunden werden, Reaktionen mit kleinen Molekülen dagegen möglich bleiben. Die aus dem S-Butylsulfoxid durch Pyrolyse erhaltene Sulfensäure **1** ist bei Raumtemperatur an Luft mehrere Wochen stabil, reagiert aber glatt mit Propinsäuremethylester und Butanthiol.



Ein synthetisches Analogon des antibiotisch wirksamen Naturstoffs Boromycin ist der einfach negativ geladene, borathaltige Pseudocryptand **1**. Dieser bildet mit Alkalimetall-Kationen Cryptate  $[\text{M}^+ \cdot \text{1}]$ , von denen der Kalium-Komplex besonders stabil ist: So ist die  $\text{K}^+/\text{Na}^+$ -Selektivität von **1** größer als  $10^3:1$  und die  $\text{K}^+/\text{Cs}^+$ -Selektivität größer als  $10^2:1$ .



A. Gunale, H. Pritzkow, W. Siebert\*,  
D. Steiner, A. Berndt\* ..... 1194–1196

Dicobalt- und Diplatin-Komplexe von Diborylcarbenen

S. Anderson\*, H. L. Anderson,  
A. Bashall, M. McPartlin\*,  
J. K. M. Sanders\* ..... 1196–1200

Selbstassoziation und Struktur einer photoaktiven Anordnung von fünf Porphyrinen

S. De Angelis, E. Solari, C. Floriani\*,  
A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli ..... 1200–1202

Ein  $\text{Li}_2\text{Ti}_2$ -substituiertes Acetylen aus Ethylen durch Reaktion mit (*meso*-Octaethylporphyrinogen)titan

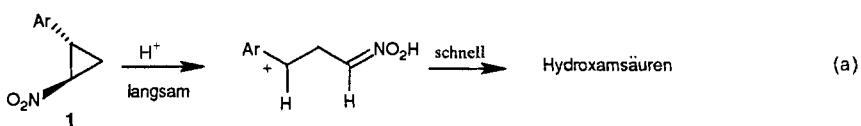
K. Goto, N. Tokitoh,  
R. Okazaki\* ..... 1202–1203

Synthese einer stabilen Arensulfensäure mit einem schüsselförmigen makrobicyclischen Cyclophangerüst

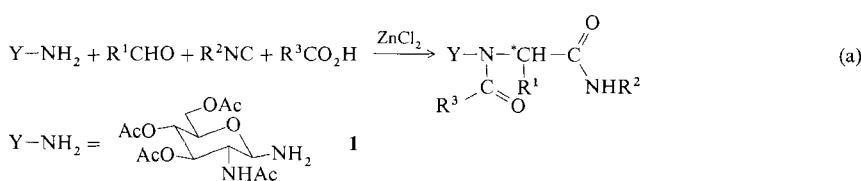
E. Graf\*, M. W. Hosseini\*, R. Ruppert,  
N. Kyritsakas, A. De Cian, J. Fischer,  
C. Estournès, F. Taulelle ..... 1204–1206

Bindung von Bor und Alkalimetall-Kationen durch einen Pseudocryptanden

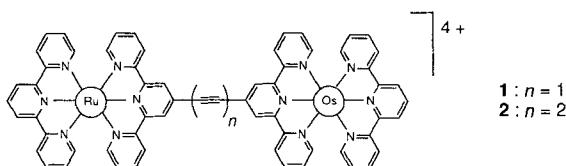
**Die Protonierung der Nitrogruppe und die heterolytische Spaltung der C-C-Bindung** in **1** verlaufen konzertiert, wie der primäre kinetische Isotopeneffekt und der ausgeprägte Substituenteneffekt des Arenrests für Reaktion (a) zeigen. Der Cyclopropanring von **1** wird säurekatalysiert unter Bildung von carbokationischen Nitronsäure-intermediaten geöffnet, die zu Hydroxamsäuren abreagieren.



Mit *de*-Werten > 99 % gelingt ein Großteil der stereoselektiven Vierkomponentenkondensationen (a), wenn als Zuckerkomponente Y-NH<sub>2</sub> die Aminoglucopyranose **1** verwendet wird.

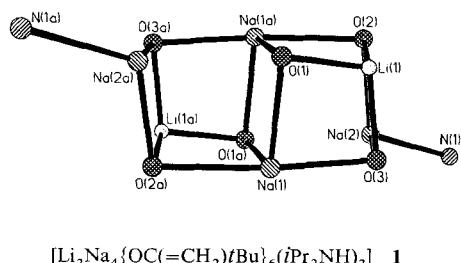


**Die Geschwindigkeit der intramolekularen Triplettenenergieübertragung** nach photochemischer Anregung der Ru<sup>II</sup>-Teilstruktur im Zweikernkomplex **1** nimmt um rund ein Drittel ab, wenn der Alkin-Spacer um eine weitere Ethinyleinheit verlängert wird (Komplex **2**). Der Metall-Metall-Abstand vergrößert sich dabei um 2.4 Å, und der Dämpfungsfaktor für Elektronenaustausch durch C-C-Dreifachbindungen kann daraus zu 0.17 Å<sup>-1</sup> bestimmt werden. Gegenion: PF<sub>6</sub><sup>-</sup>.



**Genetisch konstruierte Hybridstämme**, in denen Gene des Urdamycin-Produzenten *Streptomyces fradiae* und Biosynthese-Gene des Elloramycin-Produzenten *S. olivaceus* oder des Tetracenomycin-Produzenten *S. glaucescens* vereinigt wurden, bilden neue Tetracenomycin-Hybridantibiotika. Diese Methode der kombinatorischen Biosynthese ist eine nützliche Alternative, um neue Naturstoffe z.B. für Screenings bereitzustellen.

**Außergewöhnlich lang** sind zwei Na-O-Abstände im Li/Na-Enolat **1**, was zu einer einzigartigen „offenen“ Struktur führt (schematische Darstellung des Grundgerüsts rechts). Diese kann als Modell für Zwischenstufen in Aldolreaktionen herangezogen werden. Die beiden Na-Atome an den Enden des Stapels werden durch das freie Amin koordiniert, das so die Selektivität eines Angriffs auf das Enolat beeinflussen kann.



W. Cao, I. Erden\*,  
J. R. Keeffe\* ..... 1206–1208

Bildung von Nitronsäuren durch Ringöffnung von Nitrocyclopropanen über einen konzertierten, säurekatalysierten Mechanismus

S. Lehnhoff, M. Goebel, R. M. Karl,  
R. Klösel, I. Ugi\* ..... 1208–1211

Stereoselektive Synthesen von Peptidderivaten mit 2-Acetamido-3,4,6-tri-*O*-acetyl-1-amino-2-desoxy-β-D-glucopyranose durch Vierkomponentenkondensation

V. Grosshenny, A. Harriman\*,  
R. Ziessel\* ..... 1211–1214

Übertragung elektronischer Anregungsenergie in Ethinyl-verbrückten Terpyridin-Ru<sup>II</sup>-Os<sup>II</sup>-Komplexen

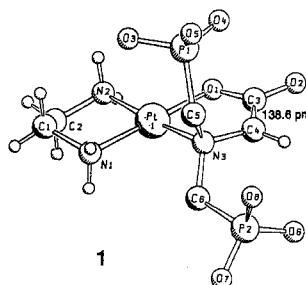
H. Decker, S. Haag,  
G. Udvarnoki, J. Rohr\* ..... 1214–1217

Neue, gentechnisch hergestellte Tetracenomycine

K. W. Henderson, P. G. Williard\*,  
P. R. Bernstein ..... 1218–1220

Synthese und Charakterisierung des ersten gemischten Alkalimetallenolats mit Aminliganden: eine neuartige Offene-Stapel-Struktur und ihre Bedeutung für das Verständnis der Aldoladdition

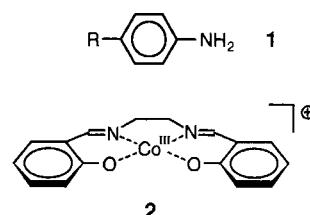
**Eine 138.6 pm lange, leicht verdrillte C=C-Bindung** ist das herausragende Strukturmerkmal von **1**, das nach Komplexierung der entsprechenden  $\alpha$ -Aminosäure an die tumorhemmende Pt<sup>II</sup>-Einheit aus wässriger Lösung isoliert wurde. Die IR-Bande für die enolische Doppelbindung belegt ebenfalls das Vorliegen des Enols einer Carbonsäure.



M. Galanski, B. K. Keppler\*,  
B. Nuber ..... 1220–1221

Erstmalige Isolierung eines Enols einer Carbonsäure durch Komplexierung an eine (Ethan-1,2-diamin)platin(II)-Einheit

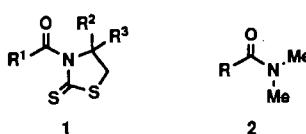
**In möglichen Teilschritten der Oxygenierung** von Anilinen **1** in Gegenwart von Komplexen wie **2** bilden sich die hier vorgestellten Addukte aus diesen Komponenten. Ihre Komplexbildungskonstanten (einfacher und doppelter Ersatz von axial koordiniertem Dimethylformamid durch **1**) konnten cyclovoltammetrisch und  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch quantitativ bestimmt werden.



B. Speiser\*, H. Stahl ..... 1222–1224

Komplexbildung von [N,N'-Bis(salicylidene)ethylenediaminato]cobalt(III) durch Anilin in Dimethylformamid

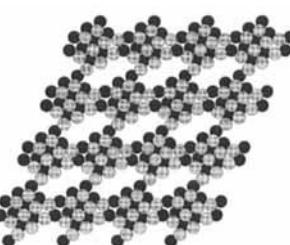
**Ein linearer Zusammenhang** besteht zwischen dem Verdrillungswinkel der C(O)–N-Bindung in **1** und der Differenz der chemischen Verschiebungen von **1** und von **2** im  $^{17}\text{O}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum für das Carbonyl-O- bzw. das -C-Atom. Diese experimentellen Ergebnisse sind für die Diskussion des klassischen Amidresonanzmodells von Interesse.



S. Yamada\* ..... 1224–1226

Beziehung zwischen C(O)-N-Verdrillungswinkel und chemischer Verschiebung der  $^{17}\text{O}$ -NMR-Signale bei verdrillten Amiden

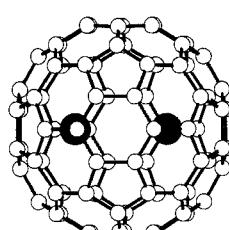
**Nahezu nanometerdicke Fragmente der kubisch-innenzentriert (bcc) angeordneten Metallkomponenten** enthält die Struktur der Titelverbindung. Die kompakten, kolumnaren bcc-Fragmente sind so weitmaschig vernetzt, daß trotz der Bedeckung der inneren Oberfläche der Metallteilstruktur (Bild rechts, Projektion längs *b*) mit Chalkogenatomen eine von kanalartigen Hohlräumen durchzogene Struktur resultiert.



T. Degen, B. Harbrecht\* ..... 1226–1228

(Nb,Ta)<sub>9</sub>(S,Te)<sub>5</sub>, ein metallreiches Chalkogenid mit mikroporöser Metallteilstruktur

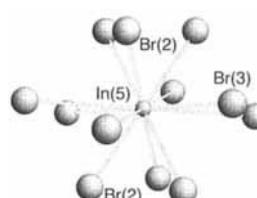
**La<sub>2</sub>@C<sub>80</sub>** ist ein stärkerer Elektronenacceptor als La@C<sub>82</sub> und weist im Vergleich zu leeren Fullerenen einen bemerkenswert kleinen HOMO-LUMO-Energieunterschied auf. Dies folgt aus den elektrochemisch bestimmten Redoxpotentialen von La<sub>2</sub>@C<sub>80</sub>. Ab-initio-Rechnungen an La<sub>2</sub>@C<sub>80</sub> mit I<sub>h</sub>-symmetrischem C<sub>80</sub> (siehe schematische Darstellung rechts) ergaben darüber hinaus, daß die teilweise gefüllten HOMOs mit sechs Elektronen von La<sub>2</sub> aufgefüllt werden. Der La-La-Abstand beträgt dabei 3.45 Å.



T. Suzuki\*, Y. Maruyama, T. Kato, K. Kikuchi, Y. Nakao, Y. Achiba, K. Kobayashi, S. Nagase\* ..... 1228–1230

Elektrochemische und ab-initio-Untersuchung des Dimetallofullerens La<sub>2</sub>@C<sub>80</sub>

**Aus geschmolzenem InBr<sub>3</sub> und metallischem In entsteht quantitativ In<sub>4</sub>Br<sub>7</sub>**, das kristallchemisch als (In<sup>3+</sup>)<sub>3</sub>(In<sup>+</sup>)<sub>5</sub>(Br<sup>-</sup>)<sub>14</sub> zu formulieren ist; die Substanz kristallisiert im trigonalen System. Die bemerkenswerte chemisch-physikalische Empfindlichkeit der Verbindung und ihr leichter Zerfall sind auf die schwachen In<sup>+</sup>–Br<sup>-</sup>-Bindungen und die elektronische Instabilität einer In<sup>+</sup>-Position (Bild rechts) zurückzuführen.



R. Dronskowski\* ..... 1230–1231

Synthese, Struktur und Zerfall von In<sub>4</sub>Br<sub>7</sub>

\* Korrespondenzautor

# BÜCHER

The Adventure Playground of Mechanisms and Novel Reactions · R. Huisgen	H. Zipse, R. W. Hoffmann .....	1233
Stereoselective Synthesis · M. Nográdi	K. Rück .....	1234
Toxikologie für Chemiker. Stoffe, Mechanismen, Prüfverfahren · G. Eisenbrand, M. Metzler	C.-J. Estler .....	1234
Toxikologie für Chemiker und Biologen · W. Dekant, S. Vamvakas		
Synthesis of Sulphones, Sulphoxides and Cyclic Sulphides · S. Patai, Z. Rappoport	E. Wenschuh .....	1235
Umweltchemie · C. Bliefert	W. Klein .....	1236
Talking Back to Prozac: What Doctors Aren't Telling You about Today's Most Controversial Drug · P. R. Breggin, G. R. Breggin	G. B. Kauffman .....	1236
<b>Autorenregister und Konkordanz 1239</b>	<b>Stichwortregister 1238</b>	<b>Neue Produkte 1149</b>
<b>Vorschau 1240</b>	<b>Veranstaltungen 1144</b>	<b>Wer? Was? Wo? 1153</b>

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

## Seit diesem Jahr: Keywords in der „Angewandten“

Seit Januar 1995 werden zu jedem Beitrag Keywords gedruckt, die dann auch die Basis für das Stichwortjahresregister bilden. Autoren werden deshalb gebeten, ihre Manuskripte mit Keywords (zwischen Haupttext und Literaturverzeichnis) zu versehen und dabei folgende Punkte zu beachten:

1. Die Jahresregister in den Dezemberheften der vergangenen Jahre geben einen Eindruck von der Art der verwendeten Stichwörter.
2. Es sollten maximal fünf Keywords sein, darunter möglichst mehr allgemeine als spezielle (z.B. 2 + 1).
3. Bitte keine „Komma-Versionen“ verwenden, d.h. „chemische Sensoren“, nicht „Sensoren, chemisch“ als Stichwort.
4. Bitte „...verbindungen“ in Kombination mit Elementnamen verwenden, also „Eisenverbindungen“, „Bromverbindungen“ und nicht „Eisenkomplexe“.
5. Bitte Komplexe nach dem koordinierenden Atom („Komplexe mit Stickstoffliganden“) oder nach der koordinierenden Verbindung („Arenkomplexe“, „Carbenkomplexe“) klassifizieren, wenn die Eintragung unter dem Elementnamen nicht als ausreichend erachtet wird.

Die Redaktion wird sich bemühen, ein möglichst einheitlich gestaltetes Jahresregister sicherzustellen.