

ANGEWANDTE CHEMIE

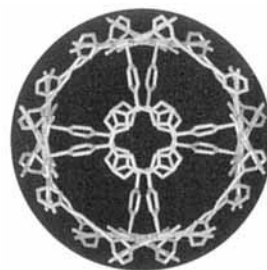
Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

1995
107/10

Seite 1135–1242

TITELBILD

Das Titelbild zeigt die Anordnung zweier 1:1-Komplexe aus einem cyclischen Zinkporphyrin-Tetramer (Zn_4-1) mit einer zentralen *meso*-Tetra-4-pyridyl-porphyrin-Einheit (H_2-Py_4P) im Kristall; Blickrichtung ist dabei die senkrechte Achse (Farbcode: lila = N, blau = C, gelb = Zn). Durch den zentralen Porphyrinliganden, der über jeweils ein N-Atom der Pyridyleinheiten an ein Zinkzentrum in Zn_4-1 koordiniert, wird die gesamte Anordnung der fünf Porphyrine konformativ fixiert; in Lösung nimmt, wie NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigen, der Komplex $H_2-Py_4P \cdot Zn_4-1$ eine wannenförmige 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

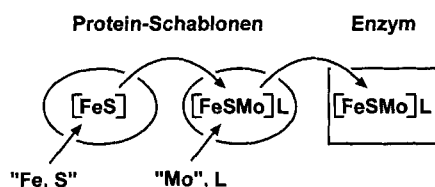
Inhalt

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 schnellen, ligandenbeschleunigten, asymmetrischen Reaktion. Dieses Phänomen (ligand accelerated catalysis) ist entscheidend für den Erfolg einiger Übergangsmetall-katalysierter Reaktionen, von denen Chemiker mittlerweile intensiv Gebrauch machen.

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

Ligandenbeschleunigte Katalyse

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.



A. Müller*, E. Krahn 1172–1179

Zur Bildung des FeMo-Cofaktors der Nitrogenase in der Natur und im Reagenzglas – 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 berechnete Hoffnungen wecken die hier vorgestellten Untersuchungen dennoch.

C. A. Hunter* 1181–1183

Selbstorganisation molekular dimensionierter „Kästen“

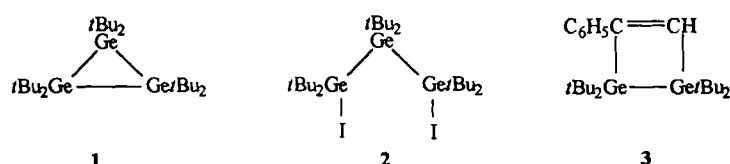
Nein – ist die Antwort des Autors dieses Highlights auf die Titelfrage. Obwohl zwei neuere Arbeiten von Allen und Capitani sowie Anderson et al. Argumente dafür bringen, daß das Konzept der metallischen Bindung als etwas Besonderes besser zugunsten der Konzepte der kovalenten und der ionischen Bindung 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-Diiodtrigerman 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.



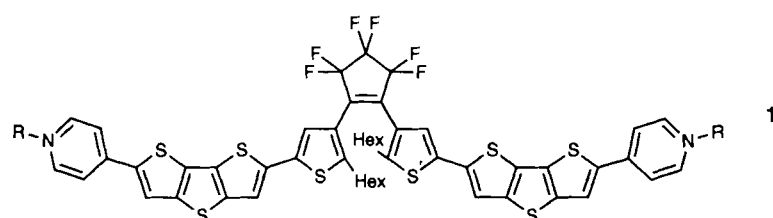
M. Weidenbruch*, A. Hagedorn,

K. Peters,

H. G. von Schnering 1187–1188

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

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 variiere Prozeß ist für die optische Datenspeicherung von Interesse. R = CH₃⁺, Gegenion = CF₃SO₃[−].

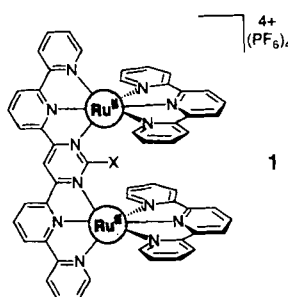


G. M. Tsivgoulis,

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.

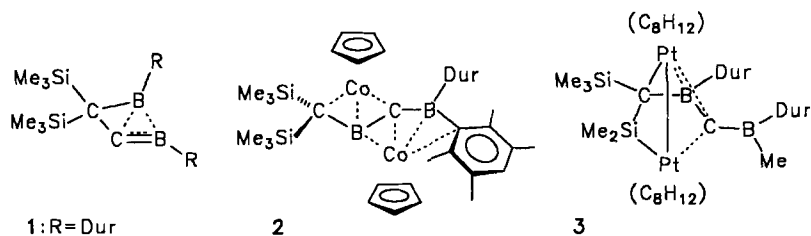


G. S. Hanan, C. R. Arana,

J.-M. Lehn*, D. Fenske 1191–1193

Synthese, Struktur und Eigenschaften zwei- und dreikerniger Ru^{II}-Komplexe mit rechenartiger Struktur

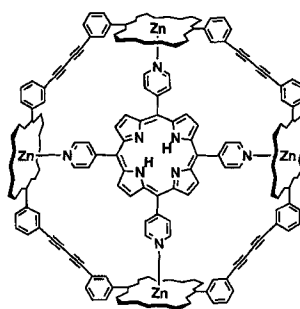
Als **Diborylcarbene** $>\text{B}-\ddot{\text{C}}-\text{B}<$ können die komplexstabilisierten Liganden in **2** und **3** betrachtet werden. Sie entstehen aus dem nichtklassischen Boriranylidenboran **1** und $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ bzw. $[\text{Pt}(\text{C}_8\text{H}_{12})_2]$.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



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

Dicobalt- und Diplatin-Komplexe von Diborylcarbenen

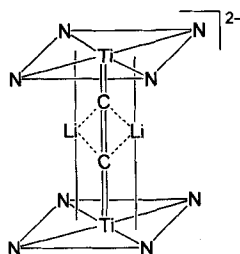
In einer **Wannen-Konformation** fixiert ist die rechts gezeigte Anordnung von fünf Porphyrinen in Lösung und im Kristall. Aufgrund der Selbstassoziation dieser Modellverbindung für Antennenmoleküle in photosynthetischen Reaktionszentren ist die Fluoreszenz sowohl der zentralen Tetrapyridylporphyrin-Einheit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



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

Selbstassoziation und Struktur einer photoaktiven Anordnung von fünf Porphyrinen

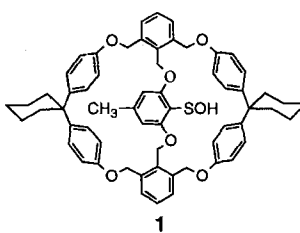
Unter welchen Bedingungen wird aus einem **Kohlenwasserstoff ein Kohlenstoffgerüst in einem molekularen Metallcarbid**? Beispielsweise durch Umsetzung mit einem elektronenreichen Komplexfragment unter reduzierenden Bedingungen. So entstand das rechts schematisch gezeigte Komplex-Anion mit „nacktem“ C_2 bei der Umsetzung von Ethylen mit (*meso*-Octaethylporphyrinogen)titan in Gegenwart von Li-Metall.



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

Ein Li_2Ti_2 -substituiertes Acetylen aus Ethylen durch Reaktion mit (*meso*-Octaethylporphyrinogen)titan

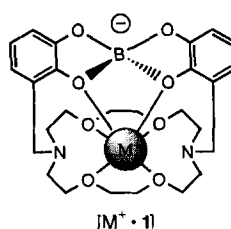
Eine **Fülle hochselektiver Reaktionen** könnte dank des hier vorgestellten Ansatzes zugänglich werden: Eine reaktive funktionelle Gruppe wird im Innern eines schüsselförmigen molekularen Gerüsts platziert, wodurch beispielsweise Dimerisierungen unterbunden werden, Reaktionen mit kleinen Molekülen dagegen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



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

Synthese einer stabilen Arensulfensäure mit einem schüsselförmigen makrobicyclischen Cyclophangerüst

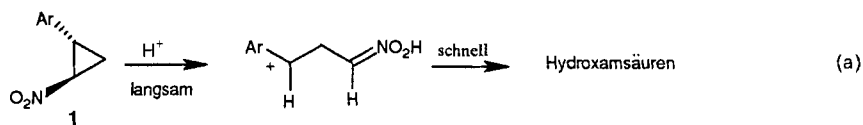
Ein **synthetisches Analogon** des antibiotisch wirksamen Naturstoffs Boromycin ist der einfach negativ geladene, borathaltige Pseudocryptand **1**. Dieser bildet mit Alkalimetall-Kationen Cryptate $[\text{M}^+ \cdot \mathbf{1}]$, von denen der Kalium-Komplex besonders stabil ist: So ist die K^+/Na^+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



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

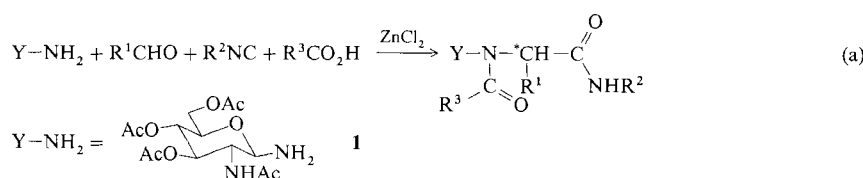
Die Protonierung der Nitrogruppe und die heterolytische Spaltung der C-C-Bindung in 1 verlaufen konzertiert, wie der primäre kinetische Isotopeneffekt und der ausgeprägte Substituenteneffekt des Arenrests für Reaktion (a) zeigen. Der Cyclopropanring von **1** wird säurekatalysiert unter Bildung von carbokationischen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



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

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

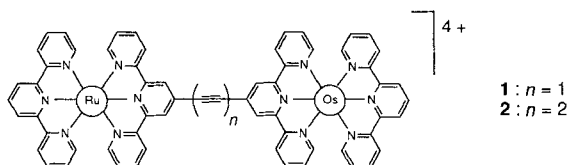
Mit *de*-Werten >99% gelingt ein Großteil der stereoselektiven Vierkomponentenkondensationen (a), wenn als Zuckerkomponente Y-NH₂ die Aminoglucopyranose **1** verwendet wird.



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-beta-D-glucopyranose durch Vierkomponentenkondensation

Die Geschwindigkeit der intramolekularen Triplettenergieübertragung nach photochemischer Anregung der Ru^{II}-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⁻¹ bestimmt werden. Gegenion: PF₆⁻.



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

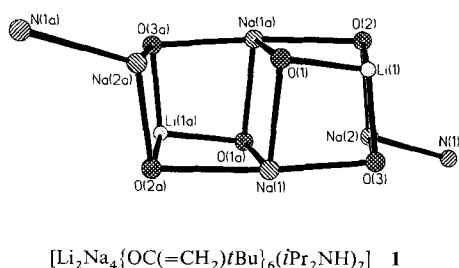
Übertragung elektronischer Anregungsenergie in Ethinyl-verbrückten Terpyridin-Ru^{II}-Os^{II}-Komplexen

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-Hybridantibiotica. Diese Methode der kombinatorischen Biosynthese ist eine nützliche Alternative, um neue Naturstoffe z.B. für Screenings bereitzustellen.

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

Neue, gentechnisch hergestellte Tetracenomycine

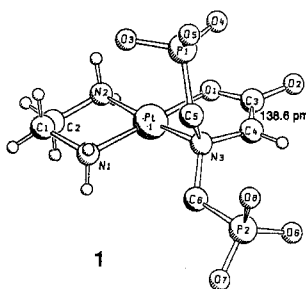
Außergewöhnlich lang sind zwei Na-O-Abstände im Li/Na-Enolat **1**, was zu einer einzigartigen „offenen“ Struktur führt (schematische Darstellung des Grundgerüsts rechts). Diese kann als Modell für Zwischenstufen in Aldolreaktionen herangezogen werden. Die beiden Na-Atome an den Enden des Stapels werden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



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

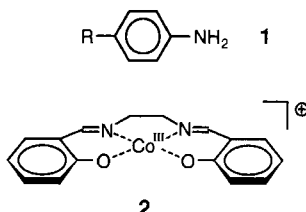
Eine 138.6 pm lange, leicht verdrehte C=C-Bindung ist das herausragende Strukturmerkmal von **1**, das nach Komplexierung der entsprechenden α -Aminosäure an die tumorhemmende Pt^{II}-Einheit aus wässriger Lösung isoliert wurde. Die IR-Bande für die enolische Doppelbindung belegt ebenfalls das Vorliegen 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

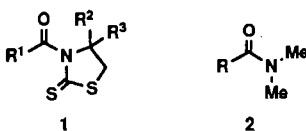
In möglichen Teilschritten der Oxygenierung von Anilinen **1** in Gegenwart von Komplexen wie **2** bilden sich die hier vorgestellten Addukte aus diesen Komponenten. Ihre Komplexbildungskonstanten (einfacher und doppelter Ersatz von axial koordiniertem Dimethylformamid durch **1**) konnten cyclovoltammetrisch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



B. Speiser*, H. Stahl 1222–1224

Komplexierung von [N,N'-Bis(salicyliden)-ethylendiiminato]cobalt(III) durch Anilin in Dimethylformamid

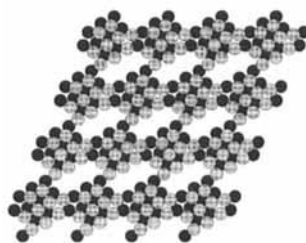
Ein linearer Zusammenhang besteht zwischen dem Verdrehungswinkel der C(O)–N-Bindung in **1** und der Differenz der chemischen Verschiebungen von **1** und von **2** im ¹⁷O- und ¹³C-NMR-Spektrum für das Carbonyl-O- bzw. das -C-Atom. Diese experimentellen Ergebnisse sind für die Diskussion des klassischen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



S. Yamada* 1224–1226

Beziehung zwischen C(O)-N-Verdrehungswinkel und chemischer Verschiebung der ¹⁷O-NMR-Signale bei verdrehten Amididen

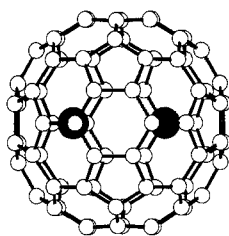
Nahezu nanometerdicke Fragmente der kubisch-innenzentriert (bcc) angeordneten Metallkomponenten enthält die Struktur der Titelverbindung. Die kompakten, kolumnaren bcc-Fragmente sind so weitmaschig vernetzt, daß trotz der Bedeckung der inneren Oberfläche der Metallteilstruktur (Bild rechts, Projektion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



T. Degen, B. Harbrecht* 1226–1228

(Nb,Ta)₉(S,Te)₅, ein metallreiches Chalkogenid mit mikroporöser Metallteilstruktur

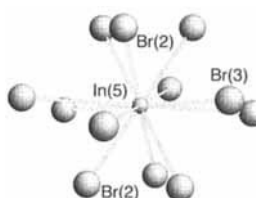
La₂@C₈₀ ist ein stärkerer Elektronenacceptor als La@C₈₂ und weist im Vergleich zu leeren Fullerenen einen bemerkenswert kleinen HOMO-LUMO-Energieunterschied auf. Dies folgt aus den elektrochemisch bestimmten Redoxpotentialen von La₂@C₈₀. Ab-initio-Rechnungen an La₂@C₈₀ mit I_h-symmetrischem C₈₀ (siehe schematische Darstellung rechts) ergaben darüber hinaus, daß die teilweise gefüllten HOMOs mit sechs Elektronen von La₂ 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 La₂@C₈₀

Aus geschmolzenem InBr₃ und metallischem In entsteht quantitativ In₄Br₇, das kristallchemisch als (In³⁺)₃(In⁺)₁(Br⁻)₁₄ 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⁺–Br⁻-Bindungen und die elektronische Instabilität einer In⁺-Position (Bild rechts) zurückzuführen.



R. Dronskowski* 1230–1231

Synthese, Struktur und Zerfall von In₄Br₇

* Korrespondenzautor

The Adventure Playground of Mechanisms and Novel Reactions · R. Huisgen	H. Zipse, R. W. Hoffmann	1233
Stereoselective Synthesis · M. Nógrádi	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
<hr/>		
Autorenregister und Konkordanz 1239	Stichwortregister 1238	Neue Produkte 1149
Vorschau 1240	Veranstaltungen 1144	Wer? Was? Wo? 1153

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.