

ANGEWANDTE CHEMIE

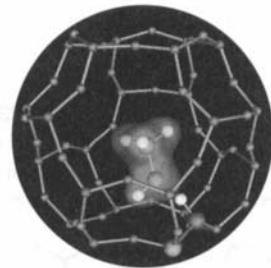
Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

1996
108/2

Seite 125–244

TITELBILD

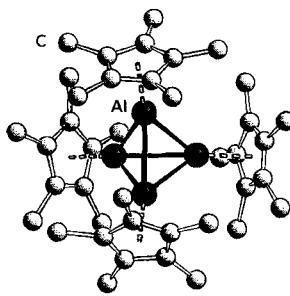
Das Titelbild zeigt ein mit Moleküldynamiksimulationen erhaltenes Modell eines Methanolmoleküls am sauren Zentrum (AlOH) im Käfig eines siliciumreichen Sodalithen ($\text{Si} = \text{blau}$, $\text{O} = \text{rot}$, $\text{Al} = \text{gelb}$, $\text{C} = \text{grün}$, $\text{H} = \text{weiß}$). Die Kugeln, die Methanol und das saure Zentrum symbolisieren, wurden zur Erhöhung der anschaulichkeit auf das Doppelte vergrößert; das Methanolmolekül ist von einer Isofläche seiner Elektronendichte umgeben. Die Kenntnis des dynamischen Verhaltens von Methanol bei endlichen Temperaturen ist für ein besseres Verständnis vieler katalytischer Prozesse notwendig. Details dieser modernen Computersimulationen, die zu einem neuen Bild des mikroskopischen Mechanismus der Wechselwirkung von Methanol mit Molekularsieben führten, werden von E. Nusterer, P. E. Blöchl und K. Schwarz auf S. 187 ff. beschrieben.



AUFSÄTZE

Inhalt

Ein Höhepunkt auf dem sich rasch entwickelnden Gebiet der Al^{i} - und Ga^{i} -Verbindungen sind die Synthesen mit Hochtemperaturmolekülen wie AlCl oder GaCl bei tiefen Temperaturen. So konnten sowohl Halogenide wie $[\text{Al}_4\text{Br}_4(\text{NEt}_3)_4]$ und $[\text{Ga}_5\text{Cl}_7(\text{OEt}_2)_5]$ als auch metallorganische Verbindungen wie $[\text{GaCp}^*]$ und $[\text{Al}_4\text{Cp}_4^*]$, dessen Struktur im Kristall rechts dargestellt ist, durch eine kryochemische Methode hergestellt und anhand ihrer bindungstheoretisch interessanten Strukturen eindeutig charakterisiert werden.



C. Dohmeier, D. Loos,
H. Schnöckel* 141–161

Aluminium(i)- und Gallium(i)-Verbindungen:
Synthesen, Strukturen und Reaktionen

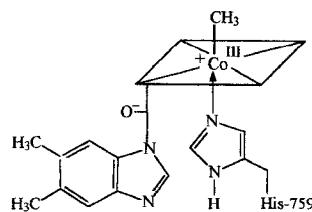
D. Bergmann, J. Hinze* 162–176

Elektronegativität und Moleküleigenschaften

Die Atome prägen die Eigenschaften der Moleküle, die aus ihnen aufgebaut sind. Diese Annahme ist der Grund dafür, daß hier versucht wird, Elektronegativitäten von Atomen und vor allem von Atom(hybrid)orbitalen in einer Form zu definieren, die erfolgreiche Voraussagen von Moleküleigenschaften ermöglicht, ohne großen theoretischen Aufwand zu erfordern. Als Beispiele werden unter anderem Vergleiche zwischen experimentell ermittelten und berechneten Bindungsdissoziationsenergien und Bindungskraftkonstanten vorgestellt.

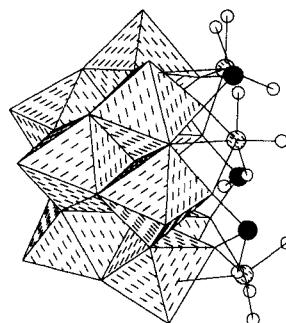
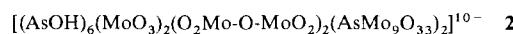
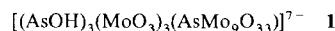
Die Suche nach einfachen und pharmakologisch wirksamen Endiinen wird erheblich erleichtert, wenn viele Synthesewege leicht und in guten Ausbeuten zu diesen Zielverbindungen führen. Eine neue Sequenz zu acyclischen oder auch cyclischen Endiinen, die über eine carbeneoide Zwischenstufe verläuft, wurde jüngst vorgestellt. Die intramolekulare Variante liefert aus leicht zugänglichen Ausgangsverbindungen in bis zu 95% Ausbeute funktionalisierte Endiine im Multigramm-Maßstab.

Die erste Röntgenstrukturanalyse eines B₁₂-Proteins, der B₁₂-bindenden Domäne der Methionin synthase aus *Escherichia coli*, brachte eine überraschende Erkenntnis: Das B₁₂-Derivat Methylcobalamin ist dort nicht in der in Lösung und im Kristall vorliegenden („base-on“)-Form gebunden, sondern anstelle der Nucleotidfunktion koordiniert ein Histidinrest am Cobaltzentrum des proteingebundenen Cofaktors (Bild rechts).

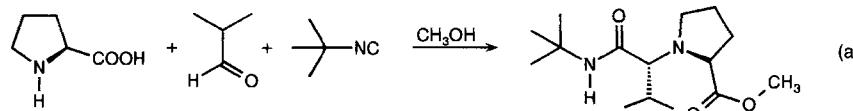


ZUSCHRIFTEN

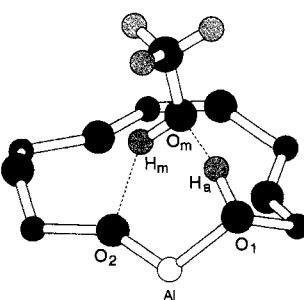
Auf dem Weg zur gezielten Synthese von Polyoxometallaten kommt der Verknüpfung des Heteropolyanions **1** (schematische Darstellung rechts) zum dimeren Anion **2** große Bedeutung zu. Ob aus K₂MoO₄ und As₂O₃ das Kaliumsalz von **1** oder das von **2** entsteht, wird lediglich vom pH-Wert der Reaktionslösung bestimmt.



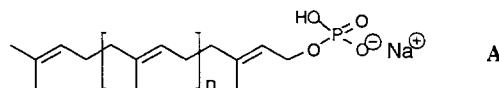
Nicht nur Ausbeuten bis 98%, sondern auch hohe Diastereomerüberschüsse bis 84% sind die Vorteile der in Gleichung (a) beschriebenen effektiven und universell einsetzbaren Mehrkomponentenreaktion zur Synthese von Iminodicarbonsäurederivaten in einer Eintopfreaktion.



Ein direkter Blick auf ein einzelnes Methanolmoleköl, wie es bei endlichen Temperaturen mit dem sauren Zentrum eines Zeolithkatalysators wechselwirkt, wurde durch Moleküldynamiksimulationen erhalten. Die Ergebnisse stimmen mit experimentell ermittelten Daten (IR-Spektren) überein, ändern das bisherige Bild des Mechanismus und erklären, wie das Atomverhältnis Silicium zu Aluminium im Zeolithgitter die Adsorptionsstruktur von Methanol beeinflusst. Rechts ist eine der erhaltenen Strukturen schematisch dargestellt.



Kandidaten für die primitivsten Vesikelstrukturen – von einem präbiomimetischen Standpunkt aus – bilden Polyprenylphosphate wie **A**. Diese Phosphate weisen Kohlenstoffketten mit 15 oder mehr C-Atomen auf. Die Vesikel kann man mit dem Licht- oder Elektronenmikroskop beobachten.



B. König* 177–178

Spannend: neue Syntheserouten zu cyclischen Endiinen

B. Kräutler*, C. Kratky* 179–182

Vitamin B₁₂: Die Schleier lüften sich

A. Müller*, E. Krickemeyer,
S. Dillinger, J. Meyer, H. Bögge,
A. Stammmer 183–185

[(AsOH)₃(MoO₃)₃(AsMo₉O₃₃)]⁷⁻ und
[(AsOH)₆(MoO₃)₂(O₂Mo-O-MoO₂)₂
(AsMo₉O₃₃)₂]¹⁰⁻: Verknüpfung von hoch negativ geladenen Bausteinen

A. Demharter, W. Hörl,
E. Herdtweck, I. Ugi* 185–187

Synthese chiraler 1,1'-Iminodicarbonsäure-Derivate aus α -Aminosäuren, Aldehyden, Isocyaniden und Alkoholen durch eine diastereoselektive Fünzzentren-Vierkomponenten-Reaktion

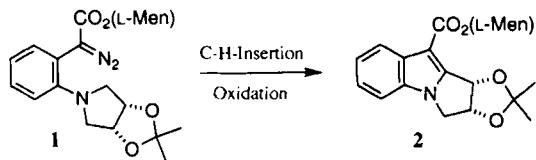
E. Nusterer, P. E. Blöchl*,
K. Schwarz* 187–189

Struktur und Dynamik von Methanol in einem Zeolithen

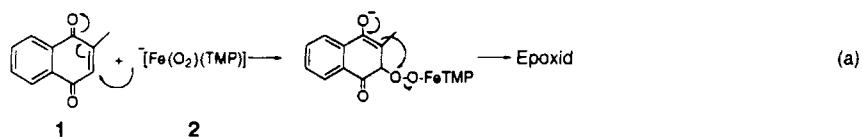
G. Pozzi, V. Birault, B. Werner,
O. Dannenmuller, Y. Nakatani,
G. Ourisson*, S. Terakawa 190–192

Einkettige Polyprenylphosphate bilden primitive Membranen

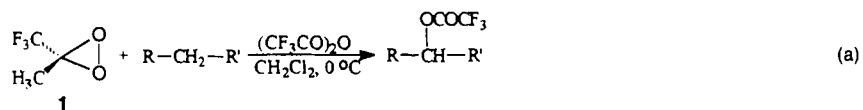
Eine Mikrotiterplatte wurde verwendet, um 96 unterschiedliche Reaktionen für die asymmetrische C-H-Insertion der Diazoverbindung **1** unter Bildung des Heterocyclus **2** zu testen. Mit diesem hocheffizienten Katalysatorscreening konnten Reaktionsbedingungen optimiert und ein neuer Katalysator auf Silberbasis gefunden werden. L-Men = L-Methyl.



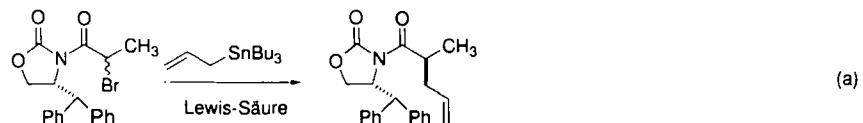
Direkt Sauerstoff an eine olefinische Bindung abgeben kann der Fe^{III}-Komplex **2**, wenn es sich um eine elektronenarme Doppelbindung wie in **1** handelt [Gl. (a)]. Der Komplex **2** ist zu Intermediaten analog, wie sie für Enzyme vom Cytochrom-P450-Typ vorgeschlagen wurden.



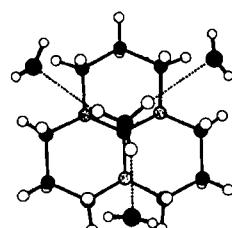
Keine Weiteroxidation der zunächst gebildeten Alkohole tritt ein, wenn primäre und sekundäre C-H-Bindungen durch das Dioxiran **1** in Gegenwart von Trifluoracetanhydrid in sehr großem Überschub oxidiert werden. Die Reaktionen (a) verlaufen unter sehr milden Bedingungen und mit hervorragenden Ausbeuten. R = Alkyl, Aryl; R' = H, Alkyl, Aryl.



Der Zusatz von Lewis-Säuren bringt's! Die Reaktion (a) verläuft mit Diastereoselektivitäten bis $\geq 100:1$, wenn die radikalische Allylierung in Gegenwart von Lewis-Säuren wie MgI_2 , MgBr_2 oder $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ durchgeführt wird. Auch der Einfluß des Substituenten an der Position 4 des Oxazolidinonrings auf die Allylierung wurde in dieser Arbeit untersucht.



Das elektrostatische Molekülpotential und eine Molekülorbital-Analyse geben Hinweise darauf, warum die ungewöhnliche ekliptische Anordnung an der $\text{C}_{\text{sp}}^3\text{-CH}_3$ -Bindung im Kristall von $1 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ eingenommen wird. Die Untersuchungen belegen, daß dies die Folge von drei C-H \cdots O-Wechselwirkungen ist, durch die die niedrige Rotationsbarriere in **1** überwunden wird.



90 Chiralitätszentren und eine relative Molekülmasse von 11 354 Da weist das bislang größte C_3 -symmetrische, chirale Dendrimer auf. Allgemein sind solche chiralen Polyether-Verbindungen durch asymmetrische Dihydroxylierung eines Styrols oder eines Stilbens zum 1,2-Diol, Aufbau von Dendronen aus diesen Monomeren durch Benzylierung in Gegenwart von KOH in siedendem Toluol und Kupplung der Dendrone an Zentralbausteine wie Benzol-1,3,5-tricarbonsäurechlorid zugänglich.

K. Burgess*, H.-J. Lim, A. M. Porte,
G. A. Sulikowski 192–194

Durch Screening ermittelte Katalysatoren
und Reaktionsbedingungen für eine C-H-
Insertionsreaktion

M. F. Sisemore, J. N. Burstyn,
J. S. Valentine* 195–196

Epoxidierung von elektronenarmen Olefinen mit einem nucleophilen Peroxo(porphyrinato)-Fe^{III}-Komplex, dem Peroxo(trimesitylporphyrinato)ferrat(1–)

G. Asensio*, R. Mello,
M. E. González-Núñez,
G. Castellano, J. Corral 196–198

Eine allgemeine und effiziente Methode zur
Monohydroxylierung von Alkanen

M. P. Sibi*, J. Ji 198–200

Acyclische Kontrolle der Produktkonfiguration in Radikalreaktionen: ρ -Selektivität bei der Verwendung von Oxazolidinon-Auxiliaren

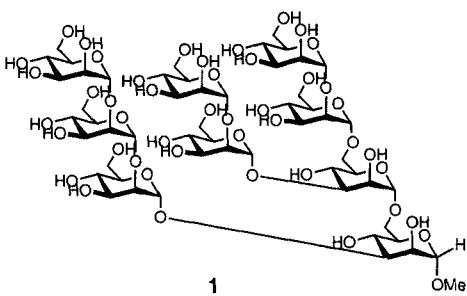
I. Chao*, J.-C. Chen 200–202

Analyse der verblüffenden ekliptischen Konformation der Methylgruppe eines tricyclischen Orthoamid-Trihydrats

H.-T. Chang, C.-T. Chen, T. Kondo,
G. Siuzdak, K. B. Sharpless* 202–206

Asymmetrische Dihydroxylierung zum schnellen Aufbau von chiralen Dendrimeren aus 1,2-Diolen

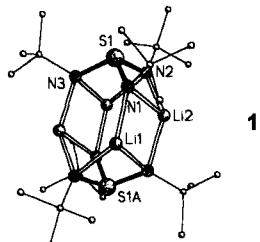
Durch gezielte Abstufungen in der Reaktivität der benötigten Glycosyldonoren kann das Nonamannan **1** stuifenarm und effizient synthetisiert werden. Gebunden über einen β -O-Linker (statt der α -Methoxygruppe) ist **1** ein Hauptbestandteil des HIV-Oberflächen-Glycoproteins gp120 (HIV = human immunodeficiency virus), das für die Anbindung des Virus an und sein Eindringen in die Zellen sowie für die antivirale Immunantwort essentiell ist.



P. Grice, S. V. Ley*, J. Pietruszka,
H. W. M. Pripke 206–208

Synthese des Nonamannan-Fragmentes eines stark mannosehaltigen Glycoproteins

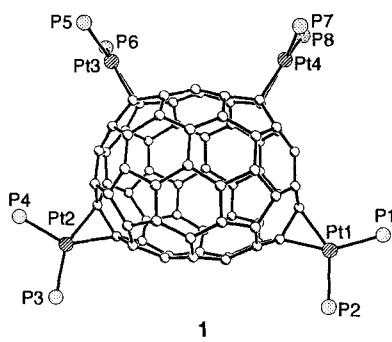
Zwei dianionische Kappen, die über vier Lithiumatome verbunden sind, charakterisieren die Struktur des Li-Salzes **1** des tripodalen Liganden $S(NtBu)_3^{2-}$. Gibt man zu **1** THF, so verlässt ein Li-Atom den inneren Bereich und wird nur noch durch zwei N-Atome sowie ein THF-Molekül koordiniert. Wird weißes **1** mit O_2 oder I_2 oxidiert, so entsteht ein blaues, stabiles Radikalmonoanion.



R. Fleischer, S. Freitag, F. Pauer,
D. Stalke* 208–211

$[S(NtBu)_3]^{2-}$ – ein zum Sulfit-Ion isoelektronisches, zum Radikal-anion oxidierbares, kappenförmiges Dianion

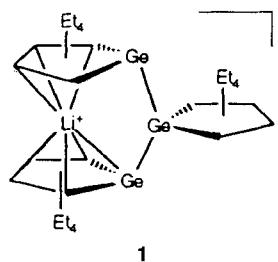
Bis zu vier Platinzentren lassen sich an C_{70} anbringen, wie die Synthese von $[C_{70}\{Pt(PPh_3)_2\}_4]$ **1**, einem Molekül mit angenäherter C_{2v} -Symmetrie, jetzt gezeigt hat. Die vier $\{Pt(PPh_3)_2\}$ -Einheiten sind an zwei Typen von 6-6-Bindungen geknüpft, und die schrittweise Zugabe von $[Pt(C_2H_4)(PPh_3)_2]$ führt zunächst zur Reaktion an den am meisten pyramidalisierten C-Atomen an den Polen des Fulleren. Erst nachdem diese Positionen besetzt sind, wird an benachbarte 6-6-Bindungen koordiniert.



A. L. Balch*, L. Hao,
M. M. Olmstead 211–213

Muster bei Mehrfachadditionen an das Fullerene C_{70} ; Synthese und Struktur von $[C_{70}\{Pt(PPh_3)_2\}_4]$

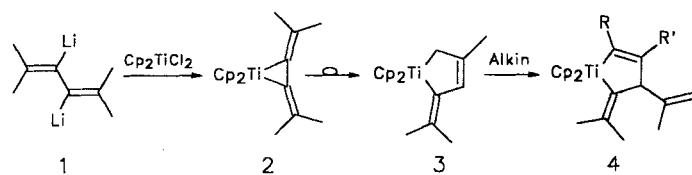
Bei der Synthese eines Trigermols, das in zwei Schritten aus 1,1-Dichlortetraethylgermol hergestellt werden kann, lässt sich die lithiumhaltige Zwischenstufe **1** isolieren, deren interessante Struktur NMR-spektroskopisch und mit Röntgenmethoden aufgeklärt werden konnte. So sind zwei der drei C_4Ge -Ringe der Titelverbindung Bestandteil eines Lithocens, während der dritte C_4Ge -Ring über das Germaniumatom mit σ -Bindungen an die Germaniumatome der beiden anderen Ringe geknüpft ist.



J.-H. Hong, Y. Pan,
P. Boudjouk* 213–216

Ein neues Lithocenophanderivat eines Trigermoldianions: $[Li(thf)(tmada)][2,3,4,5-Et_4-Ge,Ge-\{Li(2,3,4,5-Et_4C_4Ge)_2\}C_4Ge]$

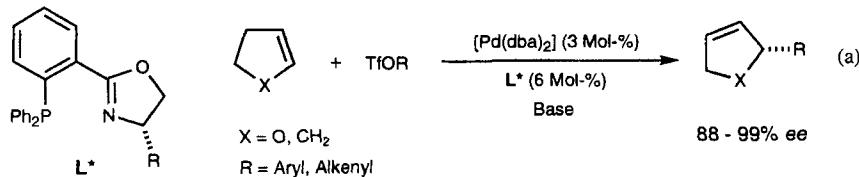
Eine Vielzahl von Titanacyclen kann aus dem Dilithioderivat **1** und Titanocendichlorid hergestellt werden. Das Primärprodukt, das Radialen **2**, lagert sofort zum Titanacyclopenten **3** um. Aus Alkinen und **3** wiederum entstehen Cyclopentene wie **4**.



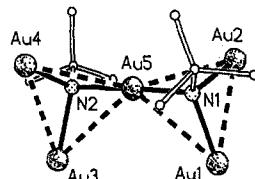
A. Maercker*, A. Groos 216–218

Synthese des ersten Titan[3]radialens und seine Ringerweiterung zu einem Titanacyclopenten

Enantiomerenüberschüsse bis zu 99 % lassen sich in der Heck-Reaktion von cyclischen Olefinen mit Pd(phosphanyldihydrooxazol)-Katalysatoren erzielen [Gl. (a)]. Anders als bei analogen Pd(BINAP)-katalysierten Reaktionen tritt nahezu keine Isomerisierung der Produkte durch C-C-Doppelbindungswanderung auf.



Eine „schmetterlingsförmige“ Au_5 -Einheit (Strukturbild rechts, PPh_3 -Liganden an den Au-Zentren weggelassen) ist das charakteristische Strukturmerkmal des Titelkomplexes. Dieser ist durch Umsetzung von $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)]$ mit $t\text{BuNHLi}$ (1:1 Äquiv.) in Toluol in hoher Ausbeute zugänglich. Das Kation kann als das nächsthöhere Homologe von Kationen des Typs $[(\text{AuPPh}_3)_3\text{NR}]^+$ betrachtet werden und ist der größte bisher strukturell charakterisierte Imidogold-Komplex.



O. Loiseleur, P. Meier,
A. Pfaltz* 218–220

Chirale Phosphanyldihydrooxazole in der asymmetrischen Katalyse: enantioselektive Heck-Reaktionen

R. E. Allan, M. A. Beswick, M. A. Paver,
P. R. Raithby, A. Steiner,
D. S. Wright* 220–221

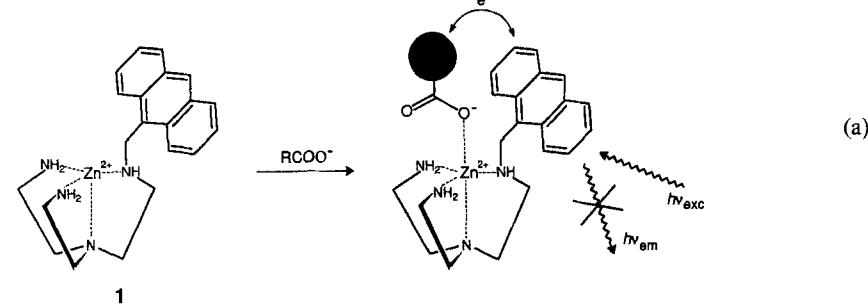
Synthese und Struktur des Bis(imido)gold-Komplexes $[\text{Au}_5^+(\text{N}i\text{Bu})_2(\text{PPh}_3)_4]^+\text{Cl}^- \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$; ein höheres Homologes des Organotris(triphenylphosphanaurio)-ammonium-Ions

Mikroporöse Ti- und V-haltige amorphe Gläser können mit inneren Oberflächen von mehreren hundert m^2g^{-1} und Porendurchmessern von 0.7 nm nach dem Sol-Gel-Verfahren hergestellt werden. Diese amorphen Mischoxide zeigen katalytische Formselektivitäten wie Zeolithe. Die Epoxidierung von Alkenen mit *tert*-Butylhydroperoxid wird mit den Ti-haltigen Gläsern grösenselektiv katalysiert. Beim Hydrocracking von Decan zeigen diese Materialien eine Produktverteilung, die auf Brønsted-Zentren in einer formselektiven Umgebung, Röhrenporen, das Fehlen von inneren Käfigen und Porengrößen im Bereich der 10- bis 12-Ring-Zeolithe weist.

W. F. Maier*, J. A. Martens, S. Klein,
J. Heilmann, R. Parton,
K. Vercruyse, P. A. Jacobs 222–224

Formselektive Katalyse mit mikroporösen amorphen Mischoxiden

Aromatische Carboxylat-Ionen mit Donor- oder Acceptor-substituenten werden vom Zn^{II} -haltigen Rezeptor **1** erkannt und selektiv gebunden [Gl. (a)]. Dieser Vorgang wird durch Fluoreszenzlösung des Anthracen-Seitenarms angezeigt, die wiederum durch Elektronentransfer zum oder vom Fluorophor induziert wird.



G. De Santis, L. Fabbrizzi*,
M. Licchelli, A. Poggi,
A. Taglietti 224–227

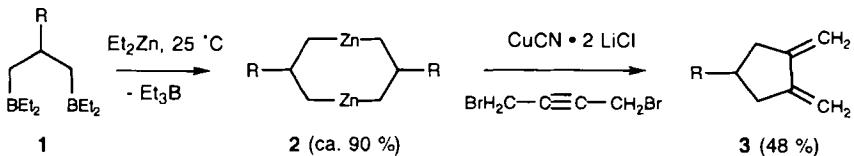
Molekulare Erkennung von Carboxylat-Ionen durch Metall-Ligand-Wechselwirkung und Nachweis durch Fluoreszenzlösung

Die molekulare Erkennung vieler Einzelkomponenten führt zu einem „quaternären“ supramolekularen Komplex aus Porphyrinen und der „ungewöhnlichen“ Poly(A·A·U)-Tripelhelix. Die Bildung dieses Molekülverbandes wird durch Porphyrin-Aggregation gefördert sowie durch eine Reihe von Erkennungsprozessen (Watson-Crick- und Hoogsteen-Paarung, Coulomb- und Stapel-Wechselwirkungen).

R. Lauceri, T. Campagna,
A. Contino, R. Purrello* 227–229

Durch Porphyrin-Aggregation geförderte Poly(A·A·U)-Tripelhelix-Bildung

Einfach und in sehr guten Ausbeuten entstehen die 1,5-Dizinkacyclooctane **2** ($R = H, Bu$) aus den 1,3-Bis(diethylboryl)propanen **1** und Diethylzink. Nach Transmetallierung mit Cu^1 -Salzen reagieren die Heterocyclen **2** mit Elektrophilen (Allyl-, Propargylbromide, Benzoylchlorid etc.), wobei die Umsetzung mit 1,4-Dibrom-2-butin zum Bis(methylen)cyclopentan **3** ($R = Bu$) führt.



Hohe Aktivität bei nur geringer Koksbildung im Verlauf des katalytischen Prozesses zeichnet den Katalysator $Ni/Ca_{1-x}Sr_xTiO_3$ aus, der nach dem Citratverfahren aus Nickelnitrat, den Erdalkalimetallcarbonaten und Tetraisopropoxidotitan leicht zugänglich ist. Der Katalysator hat ein Eigenschaftsprofil, das sonst nur Katalysatoren aufweisen, die wesentlich teurere Metalle enthalten.

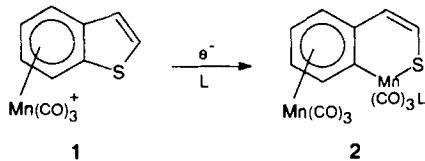
H. Eick, P. Knochel* 229–231

Synthese von 1,3-Dizinkverbindungen über Bor-Zink-Austausch

T. Hayakawa*, H. Harihara,
A. G. Andersen, A. P. E. York,
K. Suzuki, H. Yasuda*,
K. Takehira* 231–234

Ein beständiger Katalysator für die partielle Oxidation von Methan zu Synthesegas: $Ni/Ca_{1-x}Sr_xTiO_3$, in situ aus einer Pekrowskitvorstufe hergestellt

Einen nichtplanaren Metallacyclus mit einem nucleophilen Schwefelatom enthält der Zweikernkomplex **2**, das Ergebnis der Reduktion des Benzothiophen-Komplexes **1** in Gegenwart zusätzlicher Liganden L . Diese Reaktion, die unter Insertion von Mangan in die S-C(Aryl)-Bindung verläuft, interessiert im Zusammenhang mit der katalytischen Entschwefelung fossiler Brennstoffe. $L = CO, P(OMe)_3, P(OEt)_3$.



C. A. Dullaghan, S. Sun,
G. B. Carpenter, B. Weldon,
D. A. Sweigart* 234–237

Modellverbindungen für die homogene Hydrodesulfurierung von Benzothiophen: Insertion von Mangan in die S-C(Aryl)-Bindung

* Korrespondenzautor

BÜCHER

Monosaccharides. Their Chemistry and Their Roles in Natural Products ·
P. M. Collins, R. J. Ferrier

K. Peseke 239

Veranstaltungen 135

Neue Produkte 137

Stichwortregister 240

Autorenregister und Konkordanz 241

Vorschau 242

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