

# ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben  
von der Gesellschaft  
Deutscher Chemiker

**1996**  
**108/6**  
Seite 613–732

## TITELBILD

Das Titelbild zeigt vor einer Sonnencorona (aufgenommen von Eugene Aeppli, Zürich) die Strukturformel eines Uracildimers mit Flavin-Einheiten als Substituenten. Mit diesem Dimer konnte die DNA-Reparaturreaktion modelliert werden, die – durch Sonnenlicht ausgelöst – die Rückführung von Pyrimidindimeren, die durch den UV-Anteil des Sonnenlichts induziert wurden, in Monomere bewirkt. Für die erfolgreiche Spaltung durch langwelliges Licht (366 nm) müssen die Flavin-Einheiten in reduzierter Form vorliegen, was auch für die Reparatur durch die DNA-Photolyase angenommen wird. Mehr über diese Modellstudien berichten T. Carell et al. auf den Seiten 676 ff.



## AUFSÄTZE

Inhalt

Ein seltenes Jubiläum gab den Anstoß zu diesem Beitrag: Der große Physiker Friedrich Hund wurde am 4. Februar 100 Jahre alt. Deshalb wird hier seine Bedeutung für die Chemie, die sich nicht in den Hundschen Regeln erschöpft, gewürdigt. Er ist neben Mulliken der „Erfinder“ der MO-Theorie, die zwar zunächst einen schweren Stand gegen die VB-Theorie hatte, sich aber letztlich durchgesetzt hat. Im wissenschaftlichen Teil dieses Beitrags geht es vor allem um neuere Erkenntnisse zu den Hundschen Regeln, Kopplungsfällen und Lokalisierungsbedingungen.

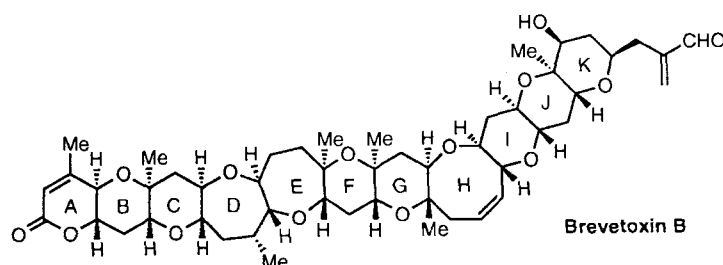
W. Kutzelnigg\* ..... 629–643

Friedrich Hund und die Chemie

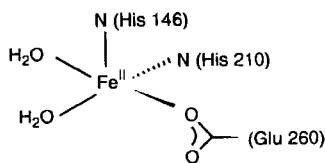
Was hat die Totalsynthese von Brevetoxin mit der Fußball-Weltmeisterschaft 1994 zu tun? Antworten auf diese und andere amüsante Fragen gibt dieser spannende und lehrreiche Aufsatz. Er berichtet über Vergiftungen von Menschen und Tieren durch Algentoxine, die bei „roten Fluten“ in hohen Konzentrationen auftreten, sowie detailliert über die vielen Stufen auf dem Weg zu Brevetoxin B.

K. C. Nicolaou\* ..... 644–664

Die Totalsynthese von Brevetoxin B – eine zwölf Jahre währende Odyssee in der organischen Synthese



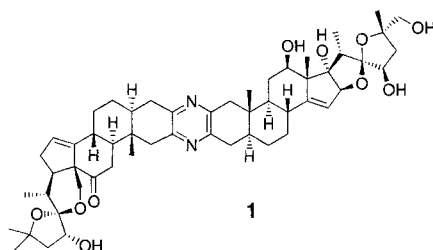
**Lipid-Dioxygenasen, Aren-Dioxygenasen und Isopenicillin-N-Synthase** sind nur einige der  $O_2$ -aktivierenden einkernigen Nicht-Häm-Eisenenzyme. Der Aufklärung der Strukturen und der Reaktionsmechanismen dieser Enzyme sowie der Synthese von Modellkomplexen wurden in den letzten Jahren intensive Anstrengungen gewidmet. Als zentrale Zwischenstufe wird in vielen Fällen eine Peroxo-Eisen-Spezies vermutet. Das Bild rechts zeigt die Koordination des Eisenzentrums in der Extradiol-Catechol-Dioxygenase, wie sie kürzlich durch eine Röntgenstrukturanalyse ermittelt wurde.



A. L. Nivorozhkin,  
J.-J. Girerd\* ..... 665–667

Mechanismus der Sauerstoffaktivierung durch einkernige, Häm-freie Eisenproteine

**Nahezu eine Tonne mariner Röhrenwürmer** mußte verarbeitet werden, um das erste Cephalostatin, **1**, in Milligramm-Mengen zu erhalten. Es gehört zu einer inzwischen dreißig Mitglieder umfassenden Familie von hochcytotoxischen dimeren Steroiden, zu denen nun auch chemische Zugänge gefunden wurden.

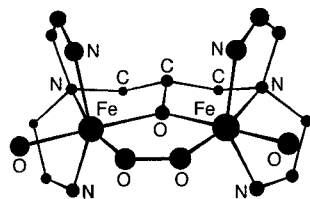


A. Ganesan\* ..... 667–671

Dimere Pyrazinsteroid-Alkaloide aus marinen Organismen: eine Herausforderung bei der Isolierung, der Synthese und der Erforschung ihrer biologischen Wirkung

## ZUSCHRIFTEN

Zwei Triphenylphosphanoxid-Liganden stabilisieren den Peroxodieisen-Komplex **1**, so daß die Kristallstrukturanalyse eines Nicht-Häm-Dieisen- $O_2$ -Adduktes möglich war (Struktur des Kernbereichs im Bild rechts). Mit Carboxylatliganden als stärkeren Elektronendonoren können derartige Komplexe aktiviert werden. Diese Beobachtungen erklären das Auftreten carboxylatreicher aktiver Zentren in  $O_2$ -aktivierenden, Häm-freien  $Fe_2$ -Enzymen wie Methan-Monooxygenase und Ribonucleotid-Reduktase.

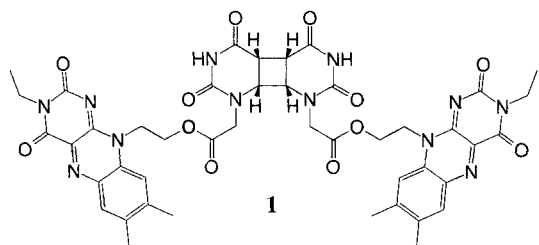


Y. Dong, S. Yan, V. G. Young, Jr.,  
L. Que, Jr.\* ..... 674–676

Kristallstrukturanalyse eines synthetischen Nicht-Häm-Dieisen- $O_2$ -Adduktes: Einblick in den Mechanismus der Sauerstoff-Aktivierung

$[Fe_2(\mu-1,2-O_2)(N-Et-hptb)(Ph_3PO)_2](BF_4)_3$  **1**

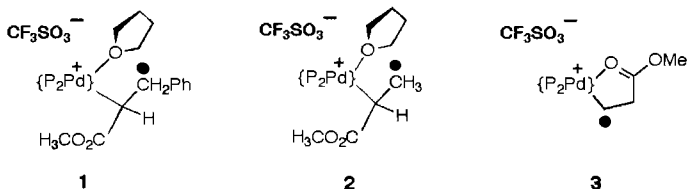
**Weißes Licht oder Licht der Wellenlänge 366 nm** spaltet das Uracildimer **1** sauber am Cyclobutanring, wenn die Flavin-Einheiten zuvor reduziert wurden. Bei nicht-reduzierten Flavin-Einheiten ist Licht der Wellenlänge 254 nm erforderlich. Diese Spaltung ist auch Teil der enzymatischen DNA-Reparatur nach einer Schädigung durch das Sonnenlicht.



T. Carell\*, R. Epple,  
V. Gramlich ..... 676–679

Zur DNA-Reparatur durch das Enzym DNA-Photolyase: Synthese von Flavin enthaltenden Modellverbindungen

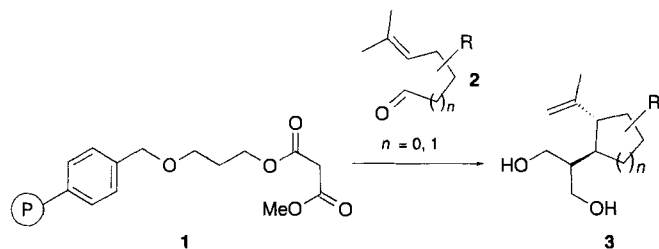
Eine starke kompetitive Komplexierung durch Wasser ist eines der wesentlichsten Ergebnisse der hier beschriebenen NMR-spektroskopischen Studie zu reaktiven Zwischenstufen der Heck-Reaktion von Methylacrylat. Als Schlüsselverbindungen eindeutig charakterisiert werden konnten die Verbindungen **1–3**.



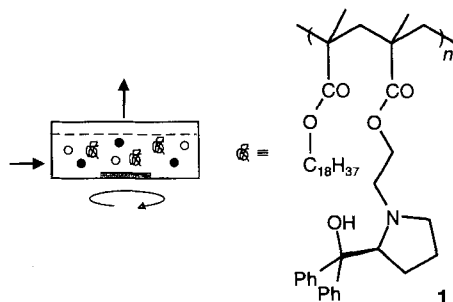
J. M. Brown\*,  
K. K. Hii ..... 679–682

Die Charakterisierung reaktiver Zwischenstufen in der Palladium-katalysierten Arylierung von Methylacrylat (Heck-Reaktion)

**Diversomeren-Bibliotheken** aus Cyclopentanen und Cyclohexanen **3** wurden durch Knoevenagel-Reaktion von polymergebundenem Malonat (**1**) mit Aldehyden **2**, anschließende En-Reaktion und Abspaltung vom Träger hergestellt. Die einfache und die induzierte Diastereoselektivität der En-Reaktion sind bei dieser Festphasenmethode mit in der Regel >99:1 sehr zufriedenstellend. R = H, Me, *n*Bu, Ph.



**Aus der Biokatalyse abgeschaut** ist das Prinzip des Membranreaktors (schematische Darstellung rechts) für die kontinuierliche asymmetrische Addition von Diethylzink an Benzaldehyd. Dazu wurde  $\alpha,\alpha$ -Diphenyl-L-prolinol an ein homogen lösliches Polymer gebunden (**1**) und durch eine Ultrafiltrationsmembran im Reaktionsraum zurückgehalten. Durch die Entkopplung der Verweilzeiten von Reaktanten und Katalysator konnte die Cyclenzahl um den Faktor 10 gesteigert werden.



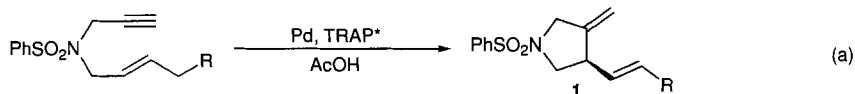
L. F. Tietze\*, A. Steinmetz ..... 682–683

Stereoselektive Festphasensynthese von Cyclopentanen und Cyclohexanen durch Mehrkomponenten-Domino-Reaktion – Aufbau einer Substanzbibliothek durch kombinatorische Chemie

U. Kragl\*, C. Dreisbach ..... 684–685

Kontinuierliche asymmetrische Synthese in einem Membranreaktor

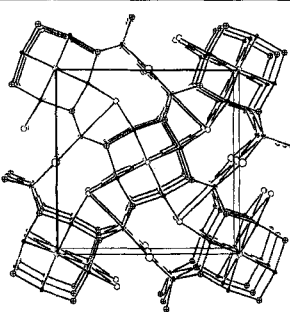
**Elektronische und sterische Faktoren** beeinflussen die Enantioselektivität der Bildung von Pyrrolidinen **1** durch eine asymmetrische Variante der bekannten Pd-katalysierten Cycloisomerisierung von 1,6-Eninen zu 1,4-Eninen erheblich [Gl. (a)]. Durch Variation von R im Enin und der Arylsubstituenten im verwendeten chiralen Bis[(diarylphosphanyl)ethyl]biferrocen-Liganden TRAP\* wurden erste Hinweise auf die Gewichtung dieser Faktoren erhalten (R = Si(Alkyl)<sub>3</sub>, Alkyl).



A. Goeke, M. Sawamura, R. Kuwano, Y. Ito\* ..... 686–687

Eine durch chirale Diphosphanpalladium-Komplexe katalysierte enantioselective Cycloisomerisierung von 1,6-Eninen

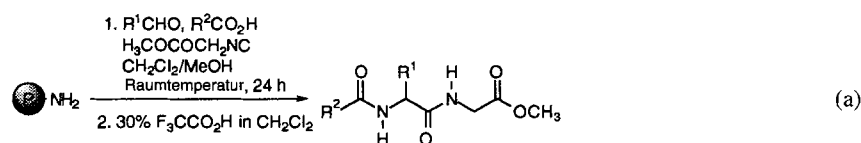
**Es geht auch ohne Einkristalle.** Die Struktur des durch Festkörperreaktion synthetisierten BaHg<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (Ausschnitt im Bild) konnte anhand von Röntgenpulverdaten mittlerer Auflösung aufgeklärt werden. Hg<sub>4</sub>O<sub>4</sub>-Quadrate sind die zentralen Bausteine und in Verbindungen mit zweiwertigem Quecksilber bisher unbekannt.



W. T. A. Harrison\*, L. Liu, A. J. Jacobson ..... 687–689

Isolierte Hg<sub>4</sub>O<sub>4</sub>-Quadrate in BaHg<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: Strukturbestimmung mittels Röntgenpulverdiffraktometrie

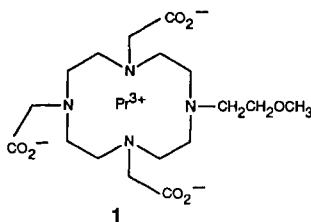
**Zahl und Zugänglichkeit der Ausgangsverbindungen** bestimmen die durch Mehrkomponentenreaktionen erzielbare Strukturvielfalt: So wurden an einem aminofunktionalisierten Harz (P) aus 8 Aldehyden, 12 Carbonsäuren und 1 Isocyanid **88** der gewünschten  $\alpha$ -Acylaminoamide parallel synthetisiert [Gl. (a)]. Weitere, kommerziell nicht erhältliche Isocyanide sind aus  $\alpha$ -lithiiertem Benzylisocyanid zugänglich und können ohne Reinigung eingesetzt werden. R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> = Alkyl, Aryl.



P. A. Tempest, S. D. Brown, R. W. Armstrong\* ..... 689–691

Parallele Festphasensynthesen durch Ugi-Mehrkomponentenkondensation

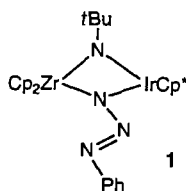
**Die Körpertemperatur im Innern eines lebenden Organismus** zu bestimmen gelingt anhand der  $^1\text{H}$ -NMR-chemischen Verschiebungen des paramagnetischen Praseodym-Chelatkomplexes **1**. Diese Verbindung ist sehr stabil und gut verträglich. In einer ersten In-vivo-Anwendung wurde die Temperatur in der Leber einer anästhetisierten Ratte mit einer Genauigkeit von besser als 0.5 K bestimmt.



K. Roth\*, G. Bartholomae, H. Bauer,  
T. Frenzel, S. Koßler, J. Platzek,  
B. Radüchel, H.-J. Weinmann ... 691–693

Pr[MOE-DO3A], der Praseodymkomplex  
eines Tetraazacyclododecans: ein In-vivo-  
NMR-Thermometer

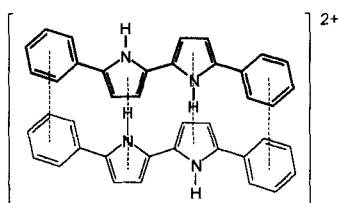
**Ein vollständiger Organoazidoligand** verbrückt die Zr-Ir-Einheit in **1**, einem Komplex, dessen Struktur analog zu der der entsprechenden Ethyldiazoacetat-verbrückten Verbindung ist. Beim Erhitzen spaltet **1** Stickstoff ab unter Bildung eines Komplexes mit verbrückendem Imidoliganden.



T. A. Hanna, A. M. Baranger,  
R. G. Bergman\* ..... 693–696

Addition organischer 1,3-dipolarer Verbindungen an eine Bindung zwischen frühem und spätem Übergangsmetall (Zr-Ir): Mechanismus der Stickstoffabspaltung aus einem Organoazido-Komplex unter Bildung eines Komplexes mit verbrückenden Imidoliganden

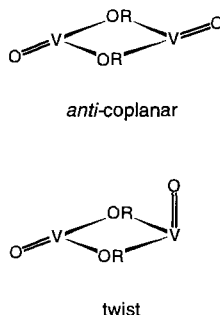
**In zwei aufeinanderfolgenden Ein-elektronen-Oxidationen** lassen sich Phenyl-Endgruppen tragende Oligopyrrole der Formel  $\text{PhPy}_n\text{Ph}$ ,  $n = 2-4$ , reversibel zu stabilen Radikalkationen und Dikationen umsetzen. Spektroelektrochemische Untersuchungen weisen klar auf die Bildung diamagnetischer  $\pi$ -Dimere von Radikalkationen in Lösung hin. Derartige  $\pi$ -Dimere könnten zum Ladungstransport in elektrisch leitendem Polypyrrol beitragen.



J. A. E. H. van Haare, L. Groenendaal,  
E. E. Havinga, R. A. J. Janssen\*,  
E. W. Meijer ..... 696–699

$\pi$ -Dimere von Oligopyrrol-Radikalkationen mit Phenyl-Endgruppen

**Die ersten kantenverbrückten zweikernigen oktaedrischen Oxovanadium(IV)-Komplexe** mit *anti*-coplanarer und mit *twist*-Konfiguration zeigen ferromagnetische Wechselwirkungen zwischen den Metallzentren und belegen somit, daß es durch gezielte Wahl der eingesetzten Liganden möglich ist, die magnetischen Eigenschaften derartiger Systeme zu beeinflussen. Die Beziehung zwischen Struktur und magnetischen Eigenschaften derartiger Verbindungen bietet unter anderem auch Interpretationshilfen für die Analyse der magnetischen Eigenschaften größerer Vanadium(IV)-Cluster mit ähnlichen Strukturelementen. Rechts sind die Konfigurationen der beiden Komplexe schematisch dargestellt.



W. Plass\* ..... 699–703

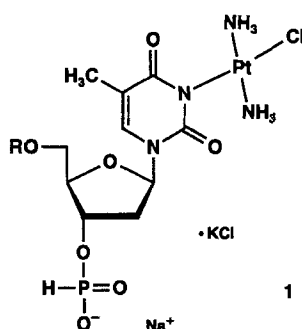
Beziehungen zwischen Struktur und Magnetismus bei zweikernigen  $d^1$ - $d^1$ -Komplexen: Struktur und Magnetochemie von  $\text{V}^{\text{IV}}$ -Zweikernkomplexen mit ferromagnetischen Wechselwirkungen

**Wohldefinierte Polyethylenoxide mit niedriger Polydispersität** sind das Ergebnis der anionischen Polymerisation von Ethylenoxid mit einem Alkylolithium/Polyposphazenenbase-Initiatorsystem. Die Base kann als Cryptand für  $\text{Li}^+$ -Ionen betrachtet werden, die einen größeren Ionenabstand begünstigt und das Gleichgewicht zwischen komplexiertem Alkoholat und freiem Anion verschiebt.

B. Eßwein, M. Möller\* ..... 703–705

Polymerisation von Ethylenoxid mit Alkylolithiumverbindungen und der Phosphazenenbase „ $t\text{Bu-P}_4$ “

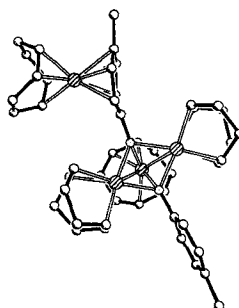
**Der 3'-Phosphonat-Baustein 1** eines platinieren Nucleosids konnte erstmals hergestellt werden. Damit wurde der gezielte Einbau eines platinieren Nucleotids in Oligonucleotide unter Anwendung von Standardprozeduren der automatisierten DNA-Synthese möglich. Das Verfahren sollte die Möglichkeit eröffnen, definiert platierte Oligonucleotide bereitzustellen, und Studien zu biologischen Wirkmechanismen von Platinkomplexen könnten dadurch erleichtert werden.



J. Schliepe, U. Berghoff, B. Lippert, D. Cech\* ..... 705–707

Automatisierte Festphasensynthese platinierter Oligonucleotide via Nucleosidphosphonate

**Direkt zugänglich und überraschend stabil** sind neutrale und anionische  $\mu_3$ -Imido-Rhodium-Cluster. Der ungewöhnliche Komplex  $[\text{Rh}_4(\mu\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{N})_2(\text{cod})_4]$ , dessen Struktur im Kristall rechts vereinfacht dargestellt ist (Rh = schraffiert), enthält zwei verbrückende Imidoliganden, die ein aus Metallatomen gebildetes Dreieck überdachen. Einer dieser Liganden koordiniert außerdem über den *p*-Tolyl-Ring  $\eta^5$ -Cyclohexadienyl-artig ein  $[\text{Rh}(\text{cod})]$ -Fragment. cod = 1,5-Cyclooctadien.

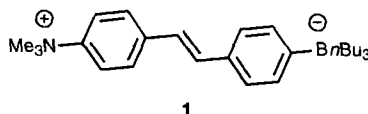


C. Tejel, Y.-M. Shi, M. A. Ciriano\*, A. J. Edwards, F. J. Lahoz, L. A. Oro\* ..... 707–709

Neuartige neutrale und anionische Rhodium-Komplexe mit Imidoliganden

#### Ammonium- und Borat-Substituenten

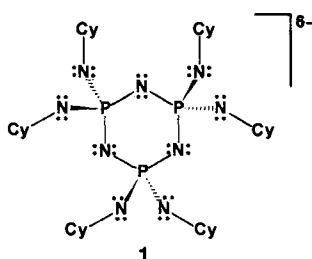
polarisieren  $\pi$ -Elektronensysteme, die deshalb interne CT-Banden im UV/Vis-Spektrum aufweisen. Diese Systeme, z.B. **1**, sind deutlich transparenter als analoge push-pull-substituierte Verbindungen; ihre Hyperpolarisierbarkeiten erster Ordnung sind aber trotzdem etwa gleich groß, was sie für Anwendungen zur Frequenzverdopplung besser geeignet macht.



C. Lambert\*, S. Stadler, G. Bourhill, C. Bräuchle ..... 710–712

Polarisierte  $\pi$ -Elektronensysteme in einem chemisch erzeugten elektrischen Feld: nichtlineare optische Eigenschaften zweiter Ordnung von Ammonium-Borat-Zwitterionen

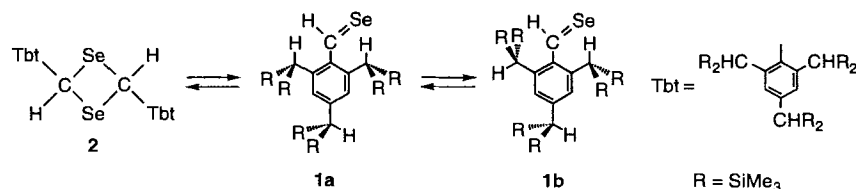
**Alle sechs NH-Funktionen** in Hexakis(cyclohexylamino)cyclotriphosphazen  $[\text{NP}(\text{NHCy})_2]_3$  (Cy = Cyclohexyl) lassen sich mit *n*-Butyllithium deprotonieren. Die hexalithiierte Verbindung **1** hat im Kristall eine dimere Struktur, in der zwei Hexaanionen zwölf Lithium-Gegenionen komplexieren. Die hohe Löslichkeit in aprotischen Lösungsmitteln macht **1** zu einem potentiell vielseitigen Liganden.



A. Steiner\*, D. S. Wright ..... 712–714

Hexalithiiertes Hexakis(cyclohexylamino)-cyclotriphosphazen; ein  $(\text{Li}^+)_{12}$ -Käfig mit gefalteten  $[\text{NP}(\text{NCy})_2]_3^{6-}$ -Ionen

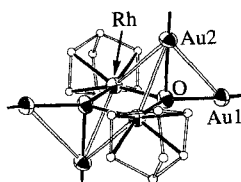
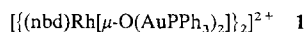
**Entselenierung des sterisch belasteten cyclischen Polyselenids**  $\text{TbtCHSe}_n$  ( $n = 5, 1$ ) machte den in Lösung stabilen Selenoaldehyd **1a** einfach zugänglich, der beim Einengen in sein Kopf-Schwanz-Dimer **2** überging. Die Thermolyse ( $45^\circ\text{C}$ ) von **2** ergab **1a** und sein Rotationsisomer **1b**. Von beiden Isomeren konnten zudem die Pentacarbonylwolframkomplexe hergestellt und charakterisiert werden.



N. Takeda, N. Tokitoh, R. Okazaki\* ..... 714–716

Die ersten Rotationsisomere stabiler Selenoaldehyde und ihre  $\eta^1$ -Wolframkomplexe

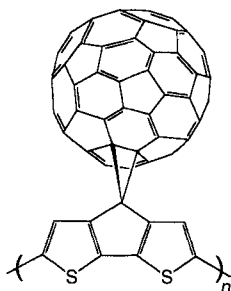
**Nicht nur Au-Au-, sondern auch Rh-Au-Wechselwirkungen** verursachen die ungewöhnliche trigonalpyramidale Koordination der Sauerstoffzentren im Komplexkation **1**. Das Bild rechts zeigt den  $\text{Au}_4\text{Rh}_2\text{O}_2$ -Kern des Clusters mit den Norbornadien(nbd)-Liganden an den Rh-Zentren; die Phosphanliganden sind weggelassen. Die Synthese dieses neuartigen heteronuclearen Clusters ist relativ einfach.



H. Shan, P. R. Sharp\* ..... 716–717

Doppelt sauerstoffzentrierte Rhodium-Gold-Cluster

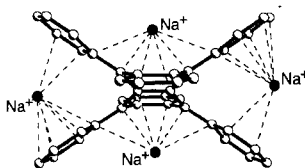
**Wie eine Schmuckkette mit Anhängern** sieht das Polymer **1** des Fulleren-substituierten Cyclopentadiethiophens aus. Die Wechselwirkung der leicht reduzierbaren Fullerenreste mit dem leicht oxidierbaren Polythiophen-Rückgrat macht **1** zu einem interessanten neuen Material. Cyclovoltammetrische Studien ergaben, daß die  $\text{C}_{60}$ -Reste und das Polythiophen ihre elektrochemischen Eigenschaften in **1** bewahren.



T. Benincori, E. Brenna, F. Sannicolò\*,  
L. Trimarco, G. Zotti,  
P. Sozzani ..... 718–720

Ein elektrisch leitfähiges Polythiophen mit kovalent gebundenen Fullerenresten

**Vier negative Ladungen in einem  $\pi$ -Kohlenwasserstoff** unterzubringen gelingt durch Reduktion von Rubren (Tetraphenyltetrazen) an einem Natriummetallspiegel in aprotischer THF-Lösung; sie führt zu schwarzen Kristallen des ersten isolierten Tetraanions  $[\text{C}_{16}\text{H}_8]^{4-}$  als Kontaktionen-Quintupel (siehe Titel). Die Strukturbestimmung belegt ungewöhnliche starke Gerüstverzerrungen im Rubren-Tetraanion; so wird die Tetracen-Ebene um  $43^\circ$  nach oben und nach unten geknickt (siehe Bild rechts).



H. Bock\*, K. Gharagozloo-Hubmann,  
C. Näther, N. Nagel,  
Z. Havlas ..... 720–722

$[\{\text{Na}^+(\text{thf})_2\}_4(\text{Rubren}^{4-})]$ : Kristallisation und Strukturbestimmung eines Kontaktionen-Quintupels des ersten  $\pi$ -Kohlenwasserstoff-Tetraanions

\* Korrespondenzautor

## BÜCHER

The Same and not the Same • R. Hoffmann

L. Jaenicke ..... 723

Adventures of a Chemist Collector • A. Bader

G. B. Kauffman,  
L. M. Kauffman ..... 724

Intermetallics • G. Sauthoff

R. Nesper ..... 726

Analytical Electrochemistry • J. Wang

J. W. Schultze ..... 727

Stellenanzeigen 623

Neue Produkte 624

Stichwortregister 728

Autorenregister und Konkordanz 729

Vorschau 730

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