

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

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.

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.

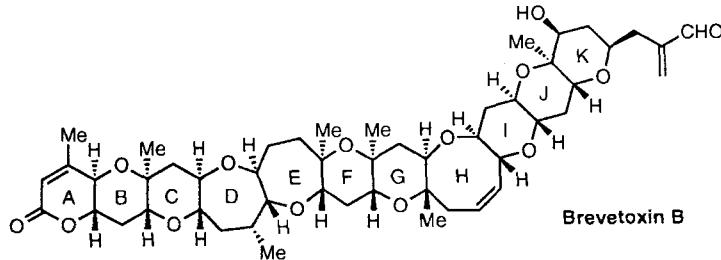
Inhalt

W. Kutzelnigg* 629–643

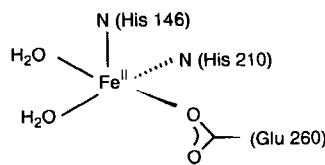
Friedrich Hund und die Chemie

K. C. Nicolaou* 644–664

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



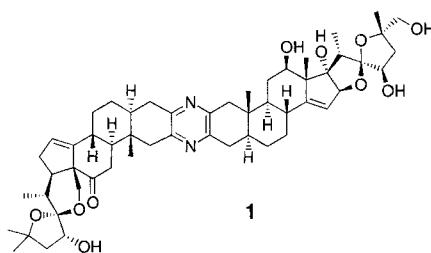
Lipid-Dioxygenasen, Aren-Dioxygenasen und Isopenicillin-N-Synthase sind nur einige der O₂-aktivierenden einkernigen Nicht-Häm-Eisenenzyme. Der Aufklärung der Strukturen und der Reaktionsmechanismen dieser Enzyme sowie der Synthese von Modellkomplexen wurden in den letzten Jahren intensive Anstrengungen gewidmet. Als zentrale Zwischenstufe wird in vielen Fällen eine Peroxoeisen-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.

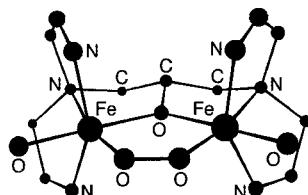


A. Ganeshan* 667–671

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

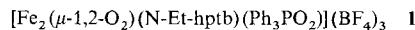
ZUSCHRIFTEN

Zwei Triphenylphosphinoxid-Liganden stabilisieren den Peroxodiese-Komplex **1**, so daß die Kristallstrukturanalyse eines Nicht-Häm-Diese-O₂-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 O₂-aktivierenden, Häm-freien Fe₂-Enzymen wie Methan-Monoxygenase und Ribonucleotid-Reduktase.

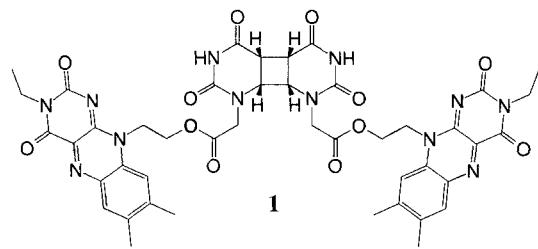


Y. Dong, S. Yan, V. G. Young, Jr.,
L. Que, Jr.* 674–676

Kristallstrukturanalyse eines synthetischen Nicht-Häm-Diese-O₂-Adduktes: Einblick in den Mechanismus der Sauerstoff-Aktivierung



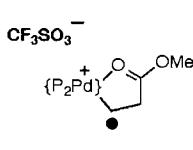
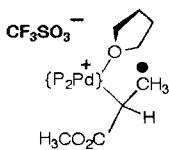
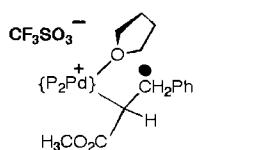
Weißes Licht oder Licht der Wellenlänge 366 nm spaltet das Uracildimer **1** sauber am Cyclobutanring, wenn die Flavin-Einheiten zuvor reduziert wurden. Bei nicht-reduzierten Flavin-Einheiten ist Licht der Wellenlänge 254 nm erforderlich. Diese Spaltung ist auch Teil der enzymatischen DNA-Reparatur nach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

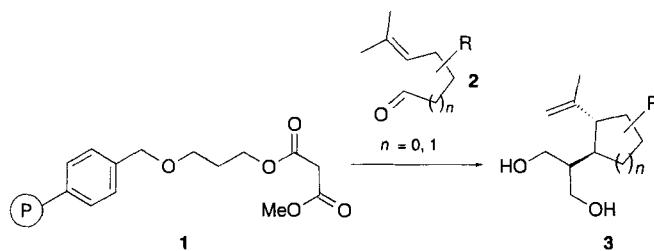
Eine starke kompetitive Komplexierung durch Wasser ist eines der wesentlichsten Ergebnisse der hier beschriebenen NMR-spektroskopischen Studie zu reaktiven Zwischenstufen der Heck-Reaktion von Methylacrylat. Als Schlüsselverbindungen eindeutig charakterisiert werden konnten die Verbindungen **1**–**3**.



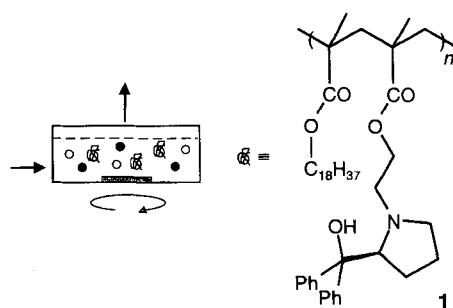
J. M. Brown*,
K. K. Hii 679–682

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

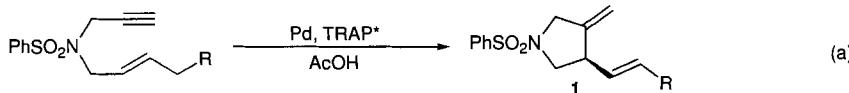
Diversomeren-Bibliotheken aus Cyclopentanen und Cyclohexanen **3** wurden durch Knoevenagel-Reaktion von polymergebundenem Malonat (**1**) mit Aldehyden **2**, anschließende En-Reaktion und Abspaltung vom Träger hergestellt. Die einfache und die induzierte Diastereoselektivität der En-Reaktion sind bei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



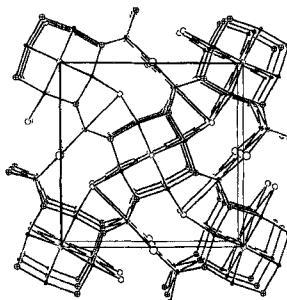
Aus der Biokatalyse abgeschaut ist das Prinzip des Membranreaktors (schematische Darstellung rechts) für die kontinuierliche asymmetrische Addition von Diethylzink an Benzaldehyd. Dazu wurde α,α -Diphenyl-L-prolinol an ein homogen lösliches Polymer gebunden (**1**) und durch eine Ultrafiltrationsmembran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



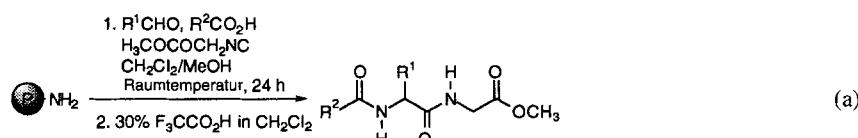
Elektronische und sterische Faktoren beeinflussen die Enantioselektivität der Bildung von Pyrrolidinen **1** durch eine asymmetrische Variante der bekannten Pd-katalysierten Cycloisomerisierung von 1,6-Eninen zu 1,4-Dienen erheblich [Gl. (a)]. Durch Variation von R im Enin und der Arylsubstituenten im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



Es geht auch ohne Einkristalle. Die Struktur des durch Festkörperreaktion synthetisierten BaHg₂O₂Cl₂ (Ausschnitt im Bild) konnte anhand von Röntgenpulverdaten mittlerer Auflösung aufgeklärt werden. Hg₄O₄-Quadrate sind die zentralen Bausteine und in Verbindungen mit zweiwertigem Quecksilber bisher unbekannt.



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 α -Acylaminoamide parallel synthetisiert [Gl. (a)]. Weitere, kommerziell nicht erhältliche Isocyanide sind aus α -lithiertem Benzylisonitril zugänglich und können ohne Reinigung eingesetzt werden. R¹, R² = Alkyl, Aryl.



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

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

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

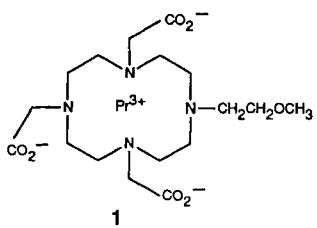
W. T. A. Harrison*, L. Liu, A. J. Jacobson 687–689

Isolierte Hg₄O₄-Quadrate in BaHg₂O₂Cl₂: Strukturbestimmung mittels Röntgenpulverdiffraktometrie

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

Parallele Festphasensynthesen durch Ugi-Mehrkomponentenkondensation

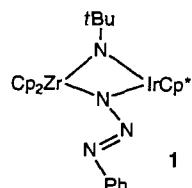
Die Körpertemperatur im Innern eines lebenden Organismus zu bestimmen gelingt anhand der ^1H -NMR-chemischen Verschiebungen des paramagnetischen Praseodym-Chelatkomplexes **1**. Diese Verbindung ist sehr stabil und gut verträglich. In einer ersten In-vivo-Anwendung wurde die Temperatur in der Leber einer 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

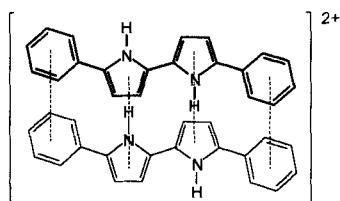
Ein vollständiger Organoazidoligand verbrückt die Zr-Ir-Einheit in **1**, einem Komplex, dessen Struktur analog zu der der entsprechenden Ethyldiazoacetat-verbrückten Verbindung ist. Beim Erhitzen spaltet **1** Stickstoff ab unter Bildung eines Komplexes mit verbrückendem Imidoliganden.



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

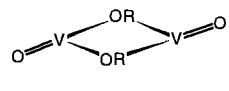
In zwei aufeinanderfolgenden Ein-elektronen-Oxidationen lassen sich Phenyl-Endgruppen tragende Oligopyrrole der Formel PhPy_nPh, $n = 2$ –4, reversibel zu stabilen Radikal-kationen und Dikationen umsetzen. Spektroelektrochemische Untersuchungen weisen klar auf die Bildung diamagnetischer π -Dimere von Radikalkationen in Lösung hin. Derartige π -Dimere könnten zum Ladungstransport in elektrisch leitendem Polypyrrrol beitragen.



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

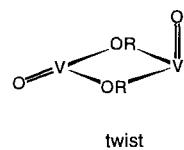
π -Dimere von Oligopyrrol-Radikalkationen mit Phenyl-Endgruppen

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 d¹-d¹-Komplexen: Struktur und Magnetochemie von V^{IV}-Zweikernkomplexen mit ferromagnetischen Wechselwirkungen



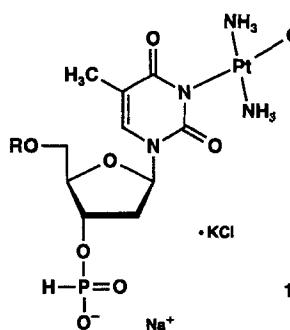
twist

Wohldefinierte Polyethylenoxide mit niedriger Polydispersität sind das Ergebnis der anionischen Polymerisation von Ethylenoxid mit einem Alkyllithium/Polyphosphazenbase-InitiatorSystem. Die Base kann als Cryptand für 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 Alkyllithiumverbindungen und der Phosphazenberg „tBu-P₄“

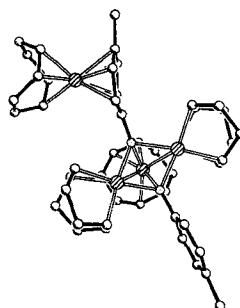
Der 3'-Phosphonat-Baustein 1 eines platinierten Nucleosids konnte erstmals hergestellt werden. Damit wurde der gezielte Einbau eines platinierten Nucleotids in Oligonucleotide unter Anwendung von Standardprozeduren der automatisierten DNA-Synthese möglich. Das Verfahren sollte die Möglichkeit eröffnen, definierte platinierter 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

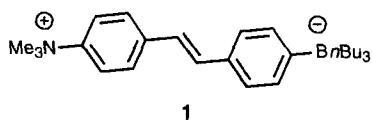
Direkt zugänglich und überraschend stabil sind neutrale und anionische μ_3 -Imido-Rhodium-Cluster. Der ungewöhnliche Komplex $[\text{Rh}_4(\mu\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{N})_2(\text{cod})_4]$, dessen Struktur im Kristall vereinfacht dargestellt ist (Rh = schraffiert), enthält zwei verbrückende Imidoliganden, die ein aus Metallatomen gebildetes Dreieck überdachen. Einer dieser Liganden koordiniert außerdem über den *p*-Tolyl-Ring η^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

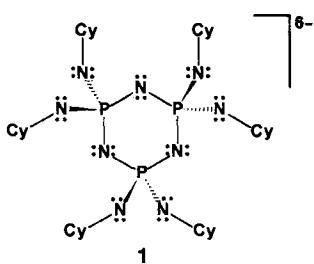
Ammonium- und Borat-Substituenten polarisieren π -Elektronensysteme, die deshalb interne CT-Banden im UV/Vis-Spektrum aufweisen. Diese Systeme, z.B. **1**, sind deutlich transparenter als analoge push-pull-substituierte Verbindungen; ihre Hyperpolarisierbarkeiten erster Ordnung sind aber trotzdem etwa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



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

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

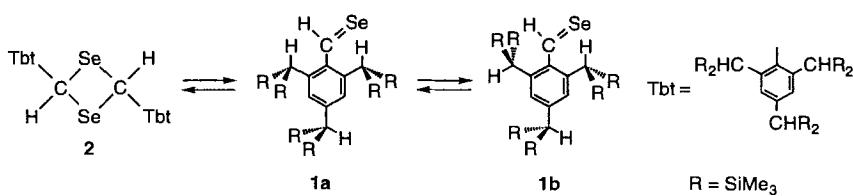
Alle sechs NH-Funktionen in Hexakis(cyclohexylamino)cyclotriphosphazenen $[\text{NP}(\text{NCy})_2]_3$ (Cy = Cyclohexyl) lassen sich mit *n*-Butyllithium deprotonieren. Die hexolithiierte Verbindung **1** hat im Kristall eine dimere Struktur, in der zwei Hexaanionen zwölf Lithium-Gegenionen komplexieren.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



A. Steiner*, D. S. Wright 712–714

Hexolithiertes Hexakis(cyclohexylamino)-cyclotriphosphazenen; ein $(\text{Li}^+)_2$ -Käfig mit gefalteten $[\text{NP}(\text{NCy})_2]^{6-}$ -Ionen

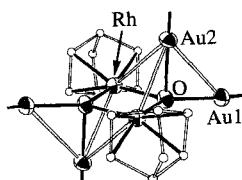
Entselenierung des sterisch belasteten cyclischen Polyselenids TbtCHSe_n ($n = 5, 1$) machte den in Lösung stabilen Selenoaldehyd **1a** einfach zugänglich, der beim Einengen in sein Kopf-Schwanz-Dimer **2** überging. Die Thermolyse (45 °C) von **2** ergab **1a** und sein Rotationsisomer **1b**. Von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



N. Takeda, N. Tokito, R. Okazaki * 714–716

Die ersten Rotationsisomere stabiler Selenoaldehyde und ihre η^1 -Wolframkomplexe

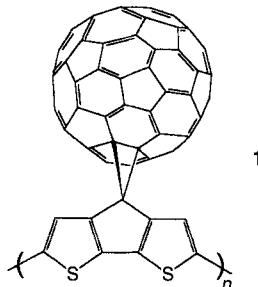
Nicht nur Au-Au-, sondern auch Rh-Au-Wechselwirkungen verursachen die ungewöhnliche trigonal-pyramidal Koordination der Sauerstoffzentren im Komplexkation **1**. Das Bild rechts zeigt den $\text{Au}_4\text{Rh}_2\text{O}_2$ -Kern des Clusters mit den Norbornadien(nbd)-Liganden an den Rh-Zentren; die Phosphanliganden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



H. Shan, P. R. Sharp* 716–717

Doppelt sauerstoffzentrierte Rhodium-Gold-Cluster

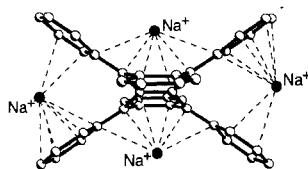
Wie eine Schmuckkette mit Anhängern sieht das Polymer **1** des Fullerene-substituierten Cyclopentadienothiophens aus. Die Wechselwirkung der leicht reduzierbaren Fullerenereste mit dem leicht oxidierbaren Polythiophen-Rückgrat macht **1** zu einem interessanten neuen Material. Cyclovoltammetrische Studien ergaben, daß die 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 Fullerenelementen

Vier negative Ladungen in einem π -Kohlenwasserstoff unterzubringen gelingt durch Reduktion von Rubren (Tetraphenyltetrazen) an einem Natriummetallspiegel in aprotischer THF-Lösung; sie führt zu schwarzen Kristallen des ersten isolierten Tetraanions $[\text{C}_n\text{H}_m]^{4-}$ als Kontaktionen-Quintupel (siehe Titel). Die Strukturbestimmung belegt ungewöhnliche starke Gerüstverzerrungen im Rubren-Tetraanion; so wird die Tetracen-Ebene um 43° 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 π -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.