

ANGEWANDTE CHEMIE

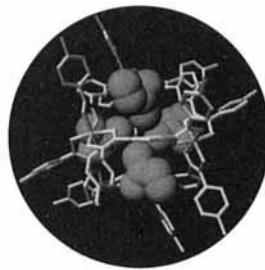
Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

1996
108/10

Seite 1109–1224

TITELBILD

Das **Titelbild** zeigt das Stabmodell eines durch Selbstassoziation gebildeten Clusters, der aus vier Gallium(III)-Ionen (grün) und sechs Liganden (goldfarben) besteht (Blickrichtung entlang der kristallographischen S_4 -Achse). Vier Dimethylformamidmoleküle, die in den Hohlraum hineinragen, sind in Rot raumfüllend abgebildet. Der Clusterbildung liegt das Konzept „Schlüssel-Schloß-Wechselwirkungen mit nicht zueinander passenden Symmetriezahlen“ zugrunde. Mehr über dieses Konzept und seine Umsetzung berichten K. N. Raymond et al. auf den Seiten 1166 ff. Das Bild wurde aus den Kristallstrukturdaten mit CAChe-Software erzeugt.



AUFSÄTZE

Die **Aktivierung von Molekülen mit σ -Bindungen** in homogener wie in heterogener Phase ist von fundamentalem Interesse. Strukturell charakterisierte Modellverbindungen mit σ -koordinierten Alkanen sind aber bislang noch unbekannt. An exemplarisch ausgewählten Beispielen werden die Entwicklung und der derzeitige Kenntnisstand im Gebiet übergangsmetallkoordinierter σ -Bindungen vorgestellt. Ob kürzlich erstmals synthetisierte Organometall-Silan-Komplexe Modellcharakter für isolierbare σ -Alkankomplexe haben, wird ebenfalls diskutiert.

Eine Renaissance erleben die seit den fünfziger Jahren zwar bekannten, bis vor kurzem aber wenig beachteten radikalischen Carbonylierungen mit der Entwicklung moderner Methoden der Radikalchemie. Das große Synthesepotential dieses Reaktionstyps wird besonders daran deutlich, daß eine Vielzahl von Carbonylverbindungen, darunter Aldehyde, unsymmetrische Ketone, Makrocyclen und δ -Lactone, meist in einem Schritt zugänglich ist.

Inhalt

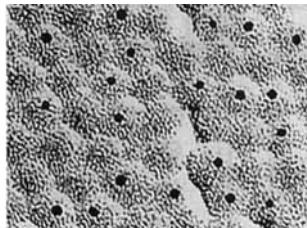
J. J. Schneider* 1132–1139

Si-H- und C-H-Aktivierung durch Übergangsmetallkomplexe – gibt es bald auch isolierbare Alkankomplexe?

J. Ryu*, N. Sonoda 1140–1157

Radikalische Carbonylierungen – gestern und heute

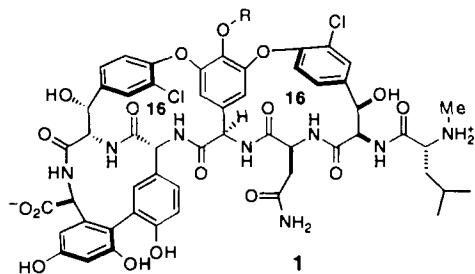
Völlig neuartige Materialien entstehen, wenn Halbleiternanopartikel periodisch in Übergittern angeordnet werden. Erste wegweisende Präparationen solcher Überstrukturen gelangen durch Selbstorganisation von ligandenstabilisierten CdSe- und CdS-Nanoteilchen. Die Blockcopolymerisation zu Micellen in Gegenwart von Goldsalzen und deren Reduktion durch den Elektronenstrahl eines Transmissionselektronenmikroskops (TEM) führen zu regelmäßig angeordneten Goldclustern. Das Bild rechts zeigt eine TEM-Aufnahme eines solchen Materials.



H. Weller* 1159–1161

Selbstorganisierte Überstrukturen aus Nanoteilchen

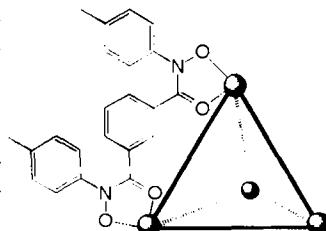
Eines der größten Hindernisse auf dem Weg zur Totalsynthese von Vancomycin **1**, R = Zuckerrest, konnten Zhu et al. in den letzten Jahren überwinden. Durch nucleophile Substitution an Arenen gelang die Synthese von Biphenylethern; diese Reaktion kann auch für einen Ringschluß genutzt werden.


 K. Burgess*, D. Lim,
C. I. Martinez 1162–1163

Die nucleophile aromatische Substitution – ein Schlüsselschritt auf dem Weg zur Total-synthese von Vancomycin?

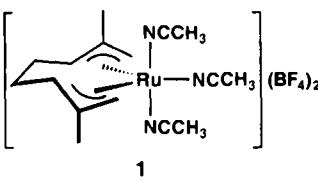
ZUSCHRIFTEN

Von der Natur abgeleitet ist das Prinzip der symmetriebestimmten Selbstorganisation, das auf nicht zueinander passenden Koordinationszahlen beruht und das hier genutzt wurde, um einen auf Metall-Ligand-Wechselwirkungen basierenden Cluster zu entwerfen. Der rechts gezeigte Zehnkomponenten-cluster demonstriert die vorhergesagte Kooperativität bei der Clusterbildung.


 T. Beissel, R. E. Powers,
K. N. Raymond* 1166–1168

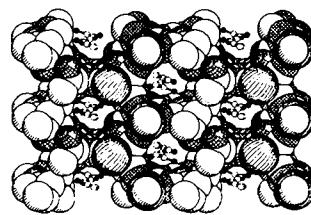
Symmetriegesteuerte Bildung von Metall-clustern

Erst aktivieren, dann polymerisieren. Nur so können Rutheniumkomplexe wie **1** effizient ringöffnende Metathesepolymerisationen katalysieren. Je nachdem, wie die als aktivierende Agentien verwendeten Diazoalkane substituiert sind, müssen sie im Unterschub oder im Überschub eingesetzt werden. Verwendet man Diazoessigsäureethylester, so können bei der Polymerisation von Norbornen TOF-Werte um 10^5 h^{-1} erreicht werden.


 W. A. Herrmann*, W. C. Schattenmann,
O. Nuyken, S. C. Glander 1169–1170

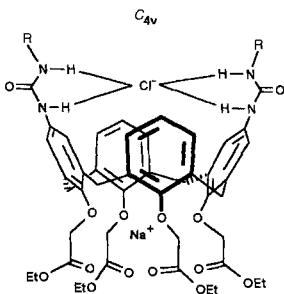
Allylruthenium(IV)-Komplexe als hocheffiziente ROMP-Katalysatoren

Völlig unerwartet reagiert Tetracyanethylen mit Aceton zu einem Tetracyanpentanonid, das mit Ag⁺- und Cu¹-Ionen interessante Koordinationspolymere bildet. Die Silberverbindung weist eine Schichtstruktur auf, die aus zweifach ineinander verwobenen Netzen mit hexagonalen Maschen besteht. Die Kupferverbindung hat ein zeolithähnliches 3D-Netzwerk, in dessen Kanälen Acetonmoleküle Platz haben, wie im Bild gezeigt ist.

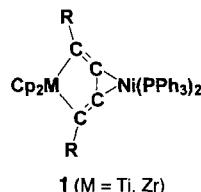

 L. Carlucci, G. Ciani*,
D. M. Proserpio, A. Sironi 1170–1172

Koordinationspolymere aus Silber(I)- und Kupfer(I)-Ionen und einem anionischen Acetonyl-Derivat von Tetracyanethylen

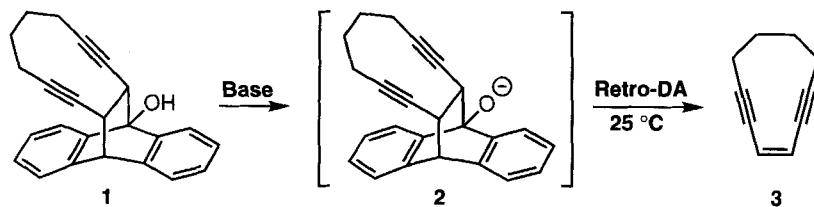
Erst das Kation, dann das Anion. So verläuft die Komplexierung von Alkalimetallhalogeniden mit Calix[4]arenen (im Bild rechts, R = n-Octyl). Der freie Ligand weist im oberen Bereich eine H-Brücke zwischen den Harnstoff-Einheiten auf, die erst gebrochen wird, wenn sich durch die Komplexierung von Na⁺-Ionen die Konformation des Rezeptors ändert. Danach findet auch das Cl⁻-Ion zwischen den Harnstoff-Einheiten Platz.



Ni⁰-komplexierte Metallacyclocumulene wie 1 sind Intermediate bei der heterodimetallischen Spaltung disubstituierter Butadiine. Es lässt sich zeigen, daß die oxidative Addition und auch die reduktive Eliminierung von Butadiinen über Metallacyclocumulene verlaufen.



Schon bei 25 °C verläuft die Oxid-Anion-beschleunigte Retro-Diels-Alder-Reaktion von 1, die über das Intermediat 2 zum Cyclodecendiin 3 führt. Dieser Weg stellt eine konzeptionell neue Strategie zur Bildung reaktiver Endiine aus stabilen 1,5-Diin-Vorläufern dar, die eine breite Anwendung finden sollte.



Die Hydrolyse von Tri-sec-butoxyaluminium in Gegenwart nichtionischer Tenside führt zu mesoporösen Aluminiumoxiden mit wormartigen Anordnungen von Kanälen einheitlichen Durchmessers, der je nach Tensid zwischen 2.4 und 4.7 nm beträgt. Molekularsiebe dieses Typs interessieren als mögliche Katalysatoren und Katalysatorträger. Rechts ist die transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme eines solchen Oxsids gezeigt.



J. Scheerder, J. P. M. van Duynhoven,
J. F. J. Engbersen,
D. N. Reinhoudt* 1172–1175

Solubilisierung von NaX-Salzen in Chloroform durch difunktionelle Rezeptoren

S. Pulst, P. Arndt, B. Heller,
W. Baumann, R. Kempe,
U. Rosenthal* 1175–1178

Nickel(0)-Komplexe fünfgliedriger Titan- und Zirconacyclocumulene als Zwischenstufen in der C-C-Bindungsspaltung disubstituierter Butadiine

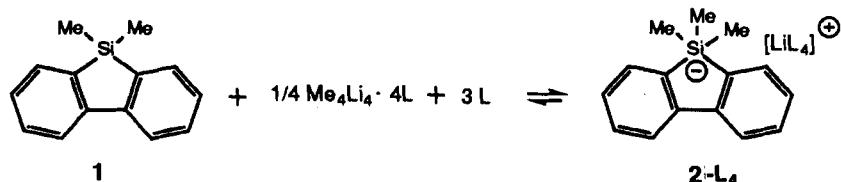
M. E. Bunnage,
K. C. Nicolaou* 1178–1180

Endiine durch Retro-Diels-Alder-Reaktion

S. A. Bagshaw,
T. J. Pinnavaia* 1180–1183

Mesoporöse Molekularsiebe aus Aluminiumoxid

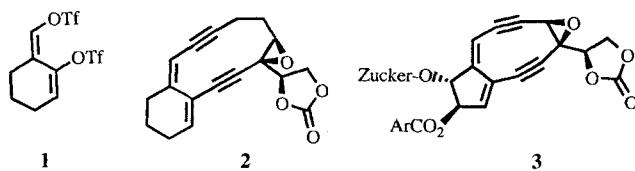
Bisher nur als Intermediate postuliert wurden Lithiumpentaorganosilicate vom Typ 2·L₄ (L = THF, Hexamethylphosphorsäuretriamid), die im Gleichgewicht stehen mit dem Silafluoren 1 und der entsprechenden Organolithiumverbindung. Bei tiefen Temperaturen konnten sie nun NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden.



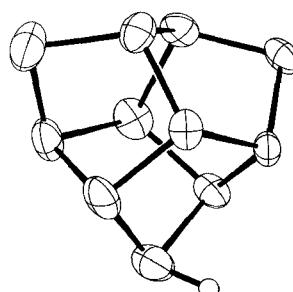
A. H. J. F. de Keijzer, F. J. J. de Kanter,
M. Schakel, R. F. Schmitz,
G. W. Klumpp* 1183–1184

Lithium-2,2'-biphenyldiytrimethylsilicat: erstmalige Beobachtung von Pentaorganosilicaten

In nur sieben Stufen wurde aus **1** das Diendiin-Analogon **2** des Pharmakophors **3** des Antitumorantibioticums Neocarzinostatin synthetisiert. Der elfgliedrige Ring von **2** wurde durch McMurry-Cyclisierung eines Ketoaldehyds gewonnen. Die dabei gebildete C-C-Doppelbindung wurde unter doppelter Stereodifferenzierung diastereoselektiv epoxidiert. Tf = CF₃SO₂, Ar = Aryl.



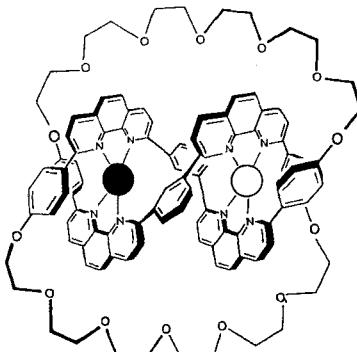
Rasche Zersetzung in Lösung ist charakteristisch für Hydrogenpolyphosphide. Über zwei einfache neue Synthesen – jede mit einem kleinen Trick – gelang es dennoch, zwei stabile Salze des hier erstmals beschriebenen Anions HP₁₁²⁻ (Strukturbild rechts) gezielt aus Caesiumundecaphosphid herzustellen.



M. Eckhardt*,
R. Brückner* 1185–1188

Erste Modellverbindung des Neocarzinostatin-Chromophors mit Epoxid- und Carbanatring

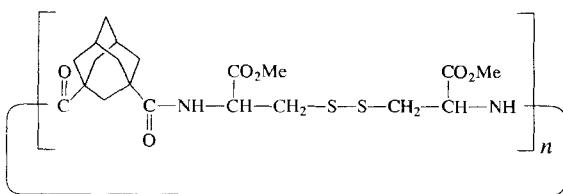
Überraschend stabil ist das Zweikernkomplex-Kation [1CuCu]²⁺ mit dem verknoteten Liganden **1** (Darstellung rechts; ●, ○ = Cu⁺). Das durch einfache Demetallierung erhältliche [1Cu]⁺ kann zu [1CuAg]²⁺ und [1CuZn]³⁺ (○ = Ag⁺ bzw. Zn²⁺) umgesetzt werden. Die elektrochemischen und spektroskopischen Eigenschaften dieser unsymmetrischen Knotenverbindungen, in denen die Phenanthrolingruppen durch einen „leitfähigen“ Phenylenspacer verbunden sind, unterscheiden sich deutlich von denen analoger Verbindungen mit „nichtleitfähigen“ Brücken.



C. O. Dietrich-Buchecker,
J.-P. Sauvage*, N. Armaroli,
P. Ceroni, V. Balzani 1190–1193

Verknotete Hetero-Zweikernkomplexe

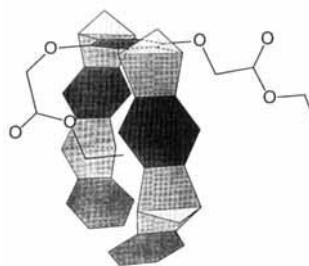
In nur einem Schritt wurden die Cyclopeptide **1–4** ($n = 2, 3, 4, 5$) erhalten, die aus sich wiederholenden Adamantan- und L-Cystein-Einheiten bestehen. Diese Makrocyclen liegen in einer Cavitand-artigen Konformation vor, wobei die Innenseite hydrophil und die Peripherie hydrophob ist. Daher sind sie als Carrier-Peptide für den selektiven Transport von Na⁺- und K⁺-Ionen durch Modellmembranen geeignet.



D. Ranganathan*, V. Haridas,
K. P. Madhusudanan, R. Roy,
R. Nagaraj, G. B. John,
M. B. Sukhaswami 1193–1195

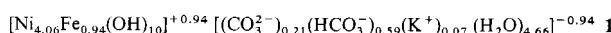
Eine neue Klasse cyclischer, Adamantan enthaltender Cysteinpeptide: Design, Synthese und Ionentransporteigenschaften

Mit hochstereoselektiven, repetitiven Diels-Alder-Reaktionen sind neuartige molekulare Pinzetten zugänglich, die eine ausgezeichnete Präorganisation zur Komplexbildung und zur Selbstorganisation von Seitenketten haben. Energetisch wenig aufwendige Bindungswinkeldeformationen ermöglichen eine Spreizung der beiden „Pinzettentarme“, so daß sich diese Pinzetten bei ihrer Funktion als Rezeptor in gewissem Umfang an das Substrat anpassen können. Rechts ist die Struktur einer solchen Pinzette schematisch dargestellt.

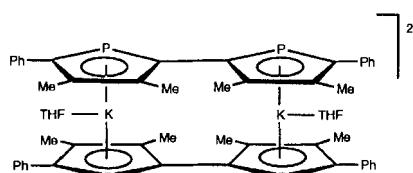


Von der Kristallsymmetrie bestimmt ist die Struktur des XeF_7^- -Ions in CsXeF_7 . Der Einfluß des freien Elektronenpaares ist hier sehr schwach, und das Anion hat eine überdachte oktaedrische Struktur. Das zweikernige Anion $\text{Xe}_2\text{F}_{13}^-$ in $\text{NO}_2\text{Xe}_2\text{F}_{13}$ kann strukturchemisch in ein XeF_6 -Molekül und ein XeF_7^- -Ion zerlegt werden. In diesem Fall ist das Anion XeF_7^- überdacht trigonal-prismatisch (C_{2v} -Symmetrie), und die XeF_6 -Molekülstruktur kann als stark C_{2v} -verzerrtes Oktaeder beschrieben werden.

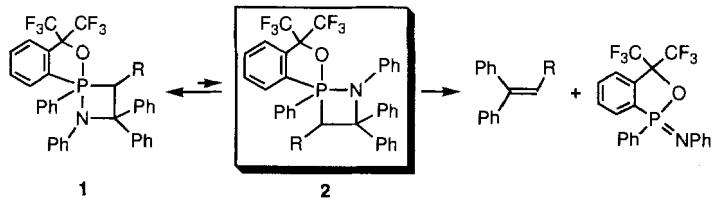
Von je sechs Ni^{IV} -Ionen umgeben sind die Fe^{IV} -Ionen in den γ - NiOOH -artigen Schichten der (elektrochemisch) oxidierten Form des eisensubstituierten Nickel(II)-hydroxids 1. Mößbauer-spektroskopische Untersuchungen sprechen dafür, daß im redoxaktiven Material keine Ni^{III} -Ionen vorliegen, sondern neben Ni^{II} lediglich Ni^{IV} -Ionen, die in einem Schritt aus Ni^{II} entstehen.



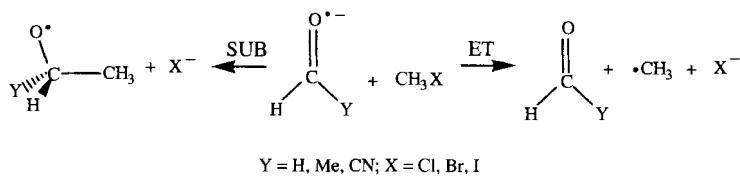
Phospholid-Ionen stabilisieren ungewöhnliche Strukturen, wie das hier beschriebene erste röntgenographisch charakterisierte Derivat eines „Kalocens“ (Formel rechts) zeigt. Gegenion: $[\text{K}(18\text{Krone}-6)(\text{THF})_2]^+$.



Ein starker Hinweis auf ein C-apicales Intermediat bei der Synthese von Olefinen durch Thermolyse von Azaphosphetidinen 1 ist die hier erstmals gelungene Identifizierung der Pseudorotamere 2. 1 und 2 sind die ersten Azaphosphetidine mit penta koordiniertem Phosphor. R = H, CO_2Me .



Ein mechanistisches Kontinuum mit einem scharf definierten Wechsel zwischen Elektronentransfer- (ET) und Substitutionsreaktion (SUB) folgt aus der Analyse der Reaktionen von Formyl-Radikal anionen mit Methylhalogeniden (siehe unten). Es gelang, den minimalen C-C-Abstand zu definieren, bei dem der Übergangszustand der ET- zu dem der SUB-Reaktion kollabiert.



F.-G. Klärner*, J. Benkhoff,
R. Boese, U. Burkert, M. Kamieth,
U. Naatz 1195–1198

Molekulare Pinzetten als synthetische Rezeptoren in der Wirt-Gast-Chemie: Ein schluß von Cyclohexan und Selbstorganisation von aliphatischen Seitenketten

A. Ellern, A.-R. Mahjoub,
K. Seppelt* 1198–1200

Die Strukturen von XeF_7^- und $\text{Xe}_2\text{F}_{13}^-$

P. Axmann, C. Freire Erdbrügger,
D. H. Buss, O. Glemser* 1200–1204

Bildung von Fe^{IV} und Ni^{IV} bei der elektrochemischen und chemischen Oxidation eines eisensubstituierten Nickel(II)-hydroxids: über den direkten Zwei-Elektronen-Schritt $\text{Ni}^{II} \rightarrow \text{Ni}^{IV} + 2 \text{e}^-$

F. Paul, D. Carmichael,
L. Ricard, F. Mathey* 1204–1206

Strukturvielfalt bei Alkalimetallphospholiden: eine Kalocen-artige Struktur

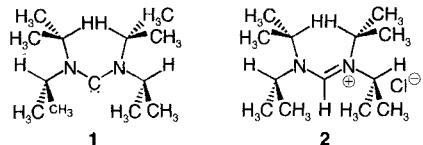
T. Kawashima*, T. Soda,
R. Okazaki* 1206–1208

N-apicale $1,2\lambda^5$ -Azaphosphetidine mit P-Pentakoordination und ihre N-äquatorialen Pseudorotamere

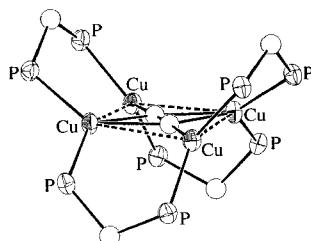
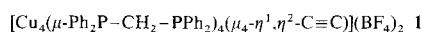
G. N. Sastry, D. Danovich,
S. Shaik* 1208–1211

Zu einer Definition der maximal zulässigen Annäherung von Radikal anion und Alkylhalogenid im Übergangszustand der Elektronentransferreaktion

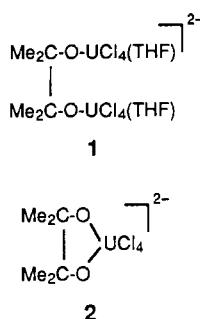
Kristallin erhältlich war mit **1** das erste acyclische Diaminocarben durch Deprotonierung des entsprechenden Formamidiniumions **2**. In Lösung zeigen beide Verbindungen ein dynamisches Verhalten (Austausch von *i*Pr-Gruppen) mit Aktivierungsbarrieren von 53 bzw. 55 kJ mol⁻¹.



Sehr stark reduzierend wirkt der vierkernige Kupferkomplex **1** im elektronisch angeregten Zustand. Er enthält ein Acetylid-Dianion, das an die Kupferatome sowohl η^1 als auch η^2 koordiniert, und zeigt langanhaltende Lumineszenz. Seine Gerüststruktur ist rechts wiedergegeben.



Neues zum Mechanismus der McMurry-Reaktion liefert die reduktive Kupplung von Aceton in Gegenwart von Urantetrachlorid und Lithium- oder Natriumamalgam. Zwei Pinacolatokomplex-Zwischenprodukte, **1** und **2**, ließen sich bei den Umsetzungen isolieren, und nur der cyclische Komplex **2**, der sich aus **1** und dem Reduktionsmittel bildet, konnte unter verschärften Bedingungen in Tetramethylethylen überführt werden. Gegenion: Li⁺.



R. W. Alder*, P. R. Allen,
M. Murray, A. G. Orpen 1211–1213
Bis(diisopropylamino)carben

V. W.-W. Yam*, W. K.-M. Fung,
K.-K. Cheung 1213–1215

Ein neuartiger, lumineszenter vierkerniger Acetylidokupfer(I)-Komplex – Synthese, Struktur, photophysikalisches Verhalten und Redoxeigenschaften im angeregten Zustand

O. Maury, C. Villiers,
M. Ephritikhine* 1215–1216

Metallpinacolate als Zwischenprodukte bei der reduktiven Kupplung von Aceton in Gegenwart von Uranreagentien

* Korrespondenzautor

BÜCHER

Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis. Vol. 1–8 · L. A. Paquette

H.-G. Schmalz 1217

Encyclopedia of Molecular Biology and Molecular Medicine. Vol. 1 · R. A. Meyers

H. Kubinyi 1218

Neue Produkte 1119

Bezugsquellen 1123

Stichwortregister 1220

Autorenregister und Konkordanz 1221

Vorschau 1222

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.