

ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

1996
108/16

Seite 1861–2000

TITELBILD

Das Titelbild zeigt die Struktur eines einzigartigen supramolekularen Komplexes im Kristall; er bildet sich durch spontanen Selbstaufbau aus fünf in verschiedenen Farben dargestellten Tris(bipyridin)-Liganden und fünf Fe^{II} -Ionen (violett). In Form einer Doppelhelix winden sich die Liganden um die Metall-Ionen und schließen sich zu einem Torus, der ein zentrales Chlorid-Ion (grün) einschließt. Dieses zirkuläre Helicat ist strukturell ein Analogon der zirkulären DNA. Seine Bildung demonstriert die Möglichkeit der Entwicklung selbstaufbauender Rezeptoren für spezifische Substrate durch Auswahl aus einer Sammlung von geeigneten Liganden und Metall-Ionen. Mehr über diesen supramolekularen Komplex und das Konzept einer „virtuellen kombinatorischen Bibliothek“ berichten J.-M. Lehn et al. auf den Seiten 1987 ff.



AUFSÄTZE

Inhalt

Ozonloch, nuklearer Winter und Chemie der Tropen sind einige der Themen, mit denen sich Paul J. Crutzen bei seinen nun mit dem Nobel-Preis ausgezeichneten Arbeiten befaßte. Über seinen Weg zu den Ergebnissen und über seine Pläne für die Zukunft berichtet er hier.

P. J. Crutzen * 1878–1898

Mein Leben mit O_3 , NO_x und anderen
 YZO_x -Verbindungen (Nobel-Vortrag)

Daß Ursache und Wirkung weit auseinander liegen können, belegt der Befund, daß das seit Mitte der achtziger Jahre immer deutlicher auftretende Ozonloch über der Antarktis vor allem auf anthropogene Emissionen auf der Nordhalbkugel zurückzuführen ist. Wie die Erkenntnis wuchs, daß es in erster Linie die aus den FCKWs in der oberen Stratosphäre freigesetzten Chloratome sind, die den Ozonschild zerstören, beschreibt M. J. Molina in seinem Nobel-Vortrag.

M. J. Molina * 1900–1907

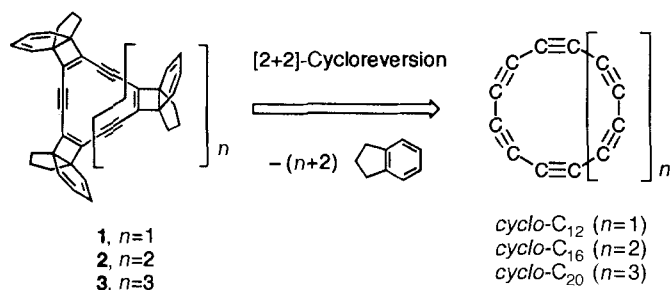
Die Abnahme des Ozongehalts in der Polar-
atmosphäre (Nobel-Vortrag)

Hoffnung für die Atmosphäre und deren Ozonhaushalt ist mit Vorsicht formuliert das Resümee, das F. S. Rowland mit seinem Wissen über den Einfluß der FCKWs aus den Entwicklungen der letzten Jahre zieht. Einige FCKWs dürften dank der in den neunziger Jahren in Kraft getretenen Beschränkungen ihr Konzentrationsmaximum bereits überschritten haben; bei anderen wird dies in den nächsten Jahren der Fall sein. Dennoch wird man wohl noch bis mindestens Mitte des 21. Jahrhunderts mit großen Ozonverlusten im antarktischen Frühling rechnen müssen.

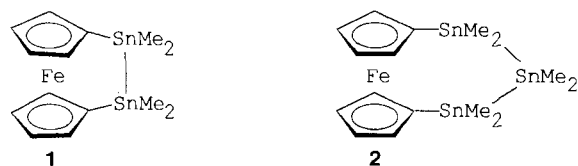
F. S. Rowland * 1908–1921

Der Abbau des stratosphärischen Ozons
durch Fluorchlorkohlenwasserstoffe
(Nobel-Vortrag)

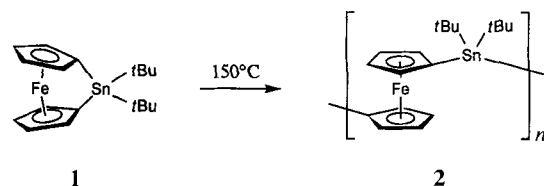
Die bisher kleinsten C_n -Cluster *cyclo*- C_{12} und *cyclo*- C_{16} sowie *cyclo*- C_{20} können durch [2+2]-Cycloreversion Propellan-anellierter Dehydroannulene (**1–3**) dargestellt werden. Aus spektroskopischen Daten läßt sich ableiten, daß die Dehydroannulene entweder planar (**2**) oder gewellt (**3**) vorliegen.



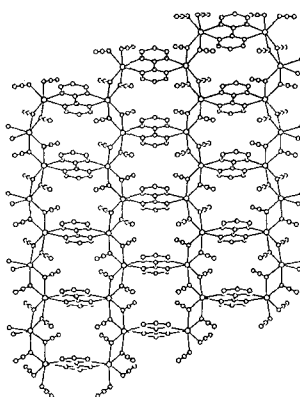
Einfach darstellbar sind die Stanna[n]ferrocenophane **1** und **2**. Die Reihe homologer Hetero[n]ferrocenophane des Typs $[Fe(C_5H_4EMe_2)_2]$ ($E = C, Si, Ge$) wird durch **1** ergänzt. Der Vergleich der Strukturen (für $E = C, Si, Sn$) zeigt, daß eine zunehmende Bindungslänge der Zweierbrücke zu einer geringeren Spannung im Molekül führt.



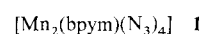
Welches ist der kleinste Neigungswinkel, bei dem ein [n]Metalocenophan noch unter Ringöffnung polymerisiert? Das Stanna[1]ferrocenophan **1**, das erste [n]Metalocenophan mit einem schweren Hauptgruppenelement in der Brücke, weist einen Neigungswinkel von nur 14° auf, polymerisiert aber dennoch unter Bildung neuartiger Poly(ferrocenylstannane) **2**, sogar in Lösung bei Raumtemperatur.



Gleiche Zusammensetzung, aber unterschiedliche Struktur zeichnet die Mangankomplexe **1** und **2** der Formel $[Mn_2(bpy)(N_3)_4]$ aus, die bei der Umsetzung von Mangan(II)-nitrat, 2,2-Bipyrimidin (bpy) und Natriumazid in wäßriger Lösung entstehen. **1** ist aus wabenartigen Schichten (Bild rechts) aufgebaut, **2** ist ein dreidimensional vernetztes Polymer. **1** zeigt ferromagnetische, **2** antiferromagnetische Wechselwirkungen.



Mangan(II)-nitrat, Natriumazid und 2,2'-Bipyrimidin (bpy) setzen sich zu **1** um, wobei die Azid-Ionen als end-on-Brückenliganden und bpy als doppelt zweizähliger Ligand fungiert. Daraus resultiert eine wabenartige Schichtstruktur aus Mn_6 -Sechsecken. Die magnetische Suszeptibilität weist auf die Existenz von alternierenden ferro- und antiferromagnetischen Wechselwirkungen hin, die durch Azido- bzw. bpy-Liganden vermittelt werden.



Y. Tobe*, H. Matsumoto, K. Naemura,
Y. Achiba*, T. Wakabayashi .. 1924–1926

Bildung von Cyclo[n]kohlenstoffen mit $4n$ Kohlenstoffatomen (C_{12} , C_{16} und C_{20}) durch [2+2]-Cycloreversion von Propellan-anellierten Dehydroannulenen

M. Herberhold*, U. Steffl, W. Milius,
B. Wrackmeyer 1927–1928

1,2-Distanna-[2]- und 1,2,3-Tristanna-[3]ferrocenophane

R. Rulken, A. J. Lough,
I. Manners* 1929–1931

Synthese und ringöffnende Polymerisation eines Stanna[1]ferrocenophans

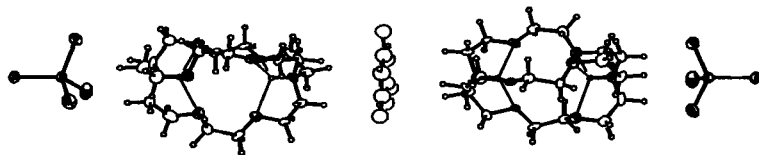
G. De Munno*, M. Julve*, G. Viau,
F. Lloret, J. Faus,
D. Viterbo 1931–1934

Azido- und 2,2'-Bipyrimidin-Liganden als nützliche Werkzeuge zur Synthese zwei- und dreidimensionaler Mangan(II)-Netzwerke

R. Cortés*, L. Lezama, J. L. Pizarro,
M. I. Arriortua, T. Rojo* 1934–1936

Alternierende ferro- und antiferromagnetische Wechselwirkungen in wabenartigen Schichten einer Azidomangan(II)-Verbindung

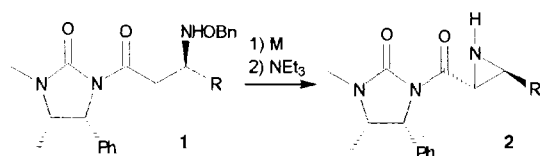
Aus einem arenreichen, flüssigen Clathratmedium wurde die Titelverbindung kristallin isoliert. Sie ist das erste Beispiel für eine Verbindung, in der ein Ionophor durch eine NH_4^+ - π -Wechselwirkung konformativ stabilisiert wird. Im Kristall liegt ein linearer supramolekularer Komplex aus fünf Komponenten vor (siehe Bild unten), in dem die Cryptatmoleküle entlang ihrer Längsachse gestreckt vorliegen.



L. R. MacGillivray,
J. L. Atwood* 1937–1939

Umlagerung des zweifach protonierten [2.2.2]Cryptanden durch Kation- π - und ionische Wechselwirkungen: Synthese und Struktur des $[\text{CoCl}_4] \cdot 0.5 \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ -Salzes

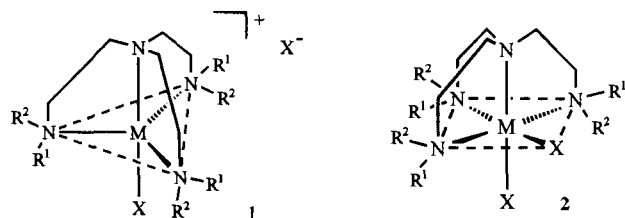
Mit bisher unerreicht hoher Diastereoselektivität werden die Aziridine **2** aus den Vorstufen **1** nach Enolatbildung mit TiCl_4 oder AlMe_2Cl erhalten ($de > 99\%$). Weitere Vorteile dieser Synthese sind die leichte Zugänglichkeit von **1** durch AlMe_2Cl -katalysierte 1,4-Addition von *O*-Benzylhydroxylamin an α,β -ungesättigte chirale Imide und die Möglichkeit, das chirale Auxiliar durch Umsetzung mit Lithiumbenzoat zurückzugewinnen. $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, n\text{Pr}$; $\text{M} = \text{TiCl}_4, \text{AlMe}_2\text{Cl}$.



G. Cardillo*, S. Casolari, L. Gentilucci,
C. Tomasini 1939–1941

Asymmetrische Synthese von Alkylaziridin-2-carbonsäureestern aus chiralen 3'-Benzylxyaminoimiden

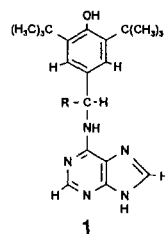
Trigonal-bipyramidal oder oktaedrisch sind die Übergangsmetallkomplexe **1** bzw. **2** ($\text{M} = \text{Co}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Ni}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{NO}_3, \text{NCS}$ oder SCN) mit dendrimeren Ethyleniminliganden der 1. und 2. Generation ($\text{R}^1 = \text{H}$; $\text{R}^2 = \text{CH}_2\text{-3,4-C}_6\text{H}_3\text{-[O(CH}_2)_9\text{CH}_3]_2$ bzw. $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCO-3,4-C}_6\text{H}_3\text{[O(CH}_2)_9\text{CH}_3]_2$). Sie bilden eine neuartige Klasse von Metallomesogenen, wobei entweder mit dem Dendrimer der 2. Generation als Ligand oder Zn^{II} als Zentralatom eine hexagonal-kolumnare Phase auftritt, während ansonsten lamellare Mesophasen gebildet werden.



U. Stebani, G. Lattermann*,
M. Wittenberg,
J. H. Wendorff 1941–1943

Metallomesogene mit verzweigten, dendrimeren Aminoliganden

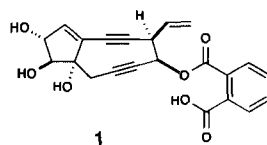
Dynamische Systeme aus heterocyclischen Substraten wie **1** und einem Modellrezeptor können mit EPR und ENDOR-Spektroskopie zeitlich aufgelöst werden. Intermolekulare Wechselwirkungen in diesen Schlüssel-Schloß-Komplexierungsgleichgewichten führt zu Beeinflussungen der intramolekularen Beweglichkeiten. $\text{R} = \text{CH}_3$.



M. Jäger, H. B. Stegmann* ... 1943–1946

Untersuchung molekularer Erkennung durch EPR-, ENDOR- und NMR-Spektroskopie

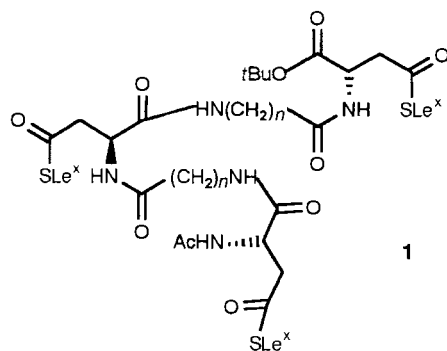
Mit einer Phthalatgruppe als „Schalter“ wird die Stabilität der Endiin-Vorstufe **1** kontrolliert: Durch β -Eliminierung entsteht aus **1** über das entsprechende Endiin das DNA-spaltende Diradikal. Die hochgespannte neungliedrige zentrale Ringstruktur dieses Kedaricidin-Chromophor-Analogons wurde über eine transannuläre [2,3]-Wittig-Umlagerung hergestellt. Die Inkubation einer Superhelix-DNA mit **1** (1 mM) führte ohne ein wie bei anderen DNA-spaltenden Agentien erforderliches Reduktionsmittel durch Spaltung beider Stränge zu linearer DNA.



T. Takahashi*, H. Tanaka, H. Yamada,
T. Matsumoto, Y. Sugiura 1946–1949

DNA-Spaltung durch ein neungliedriges maskiertes Endiin, ein Kedaricidin- und C-1027-Chromophor-Analogon

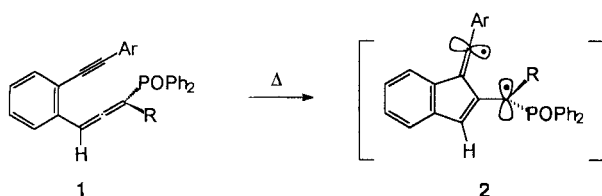
Glycosyltransferasen machen rasch definierte oligovalente Sialyl-Lewis^x-Strukturen (SLe^x) an einem synthetischen Peptidrückgrat, z.B. **1**, zugänglich. Zur eindeutigen Kontrolle der einzelnen Glycosylierungsschritte erwies sich die MALDI-TOF-Massenspektrometrie als elegante Methode.



G. Baisch, R. Öhrlein* 1949–1952

Chemo-enzymatische Synthese von Sialyl-Lewis^x-Glycopeptiden

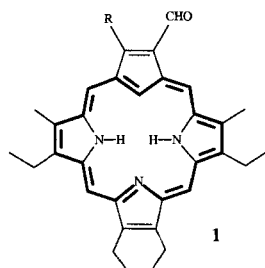
Manchmal kommt es anders als man denkt! Diesem Motto folgt die thermische Umlagerung arylsubstituierter Eninalene **1**. Statt der erwarteten Myers-Saito-Cycloaromatisierung wird eine neuartige Cyclisierung über intermediäre Benzofulven-diradikale **2** ausgelöst.



M. Schmittel*, M. Strittmatter, S. Kiau 1952–1954

Eine neue Diradikal-Cyclisierung als Alternative zur Myers-Saito-Cycloaromatisierung bei der thermischen Umsetzung von Eninalenen

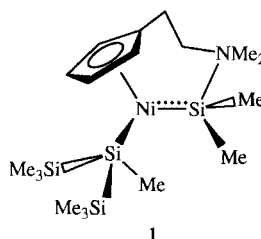
Eine Brücke zwischen Porphyrinen und Annulenen schlagen die Carbaporphyrine **1** (R = H und CH₃), in denen ein Stickstoffatom des Porphyrin-Grundgerüsts durch Kohlenstoff ersetzt wurde. Diese neuartigen Verbindungen sind ebenfalls 18 π -Arene und haben ähnliche spektroskopische Eigenschaften wie die Porphyrine.



K. Berlin* 1955–1957

Carbaporphyrine

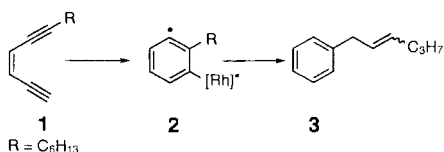
Das koordinationschemische Potential aminoalkyl-funktionalisierter Cp-Liganden läßt sich nutzen, wenn keine weiteren starken π -Acceptoren (CO) oder weichen Lewis-Basen (PR₃) als konkurrierende Liganden anwesend sind. Die Synthese des ungewöhnlichen Silandiyl(silyl)-Komplexes **1** belegt dies beispielhaft.



S. Nlate, E. Herdtweck, R. A. Fischer* 1957–1959

Ein intramolekular donorstabilisierter Silandiyl(silyl)nickel-Komplex: kombinierte Si-Si-Spaltung und Methyl-Wanderung zwischen Siliciumzentren

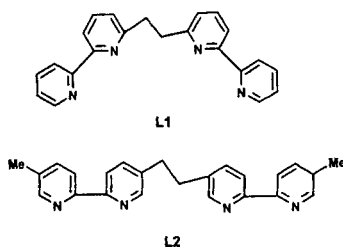
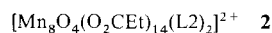
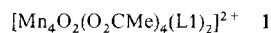
Ein Übergangsmetallkatalysator kann die Cycloaromatisierung des Endiins **1** zu **3** auslösen. Die Cyclisierung, die der Myers-Reaktion von (Z)-1,2,4-Heptatrien-6-in ähnelt, verläuft über ein Vinylidenrhodium-Intermediat und das 1,4-Diradikal **2**. [Rh] = [RhCl(iPr₃P)₂].



K. Ohe*, M.-a. Kojima, K. Yonehara, S. Uemura* 1959–1962

Rh^I-katalysierte Cycloaromatisierung acyclischer 3-En-1,5-diene

Die Selbstorganisation zu vier- (1) und achtkernigen Mn-Komplexen (2) wird von den rechts gezeigten Bis(bipyridin)-Liganden L1 bzw. L2 gesteuert. **1** ist aus zwei Mn_2O -Komplexfragmenten mit je einem Mn^{II} - und einem Mn^{III} -Zentrum aufgebaut; **2** enthält zwei über Bis(bipyridin)-Brücken verbundene schmetterlingsförmige Mn_4O_2 -Einheiten. Gegenion: ClO_4^- .



V. A. Grillo, M. J. Knapp,
J. C. Bollinger, D. N. Hendrickson*,
G. Christou* 1962–1964

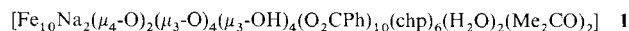
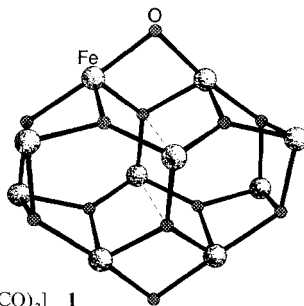
Bis(bipyridin)-Liganden bei Carboxylato-mangan-Clustern: Selbstorganisation eines Clusterkomplexes mit zwei schmetterlingsförmigen $[\text{Mn}_4(\mu_3\text{-O})_2]^{8+}$ -Einheiten

Gestörte inter- oder intramolekulare Gleichgewichte, die zu einer nichtlinearen Veränderung der Konzentrationsverhältnisse von Intermediaten führen, sind möglicherweise die Ursache der experimentell bekannten nichtlinearen Temperaturabhängigkeit von logarithmischen Produktverhältnissen bei Selektionsprozessen (Isoinversionsprinzip). Diese Interpretation berücksichtigt sowohl einen Dominanzwechsel von Differenzen der Aktivierungsenthalpie und -entropie für den gesamten Selektionsprozeß als auch einen Wechsel in den geschwindigkeitsbestimmenden Schritten bei Variation der Temperatur.

D. Heller*, H. Buschmann,
H.-D. Scharf 1964–1967

Nichtlineares Temperaturverhalten von Produktverhältnissen bei Selektionsprozessen

Zwei verzerrte, hexagonale Fe_6O_6 -Prismen, die über eine gemeinsame Vierecksfläche verknüpft sind, bilden das Zentralgerüst (Bild rechts) des zehnkernigen Eisenkomplexes **1**. Magnetischen Messungen zufolge hat die Käfigverbindung einen High-spin-Grundzustand mit $S = 11$ oder 12. Hchp = 6-Chlor-2-pyridon.



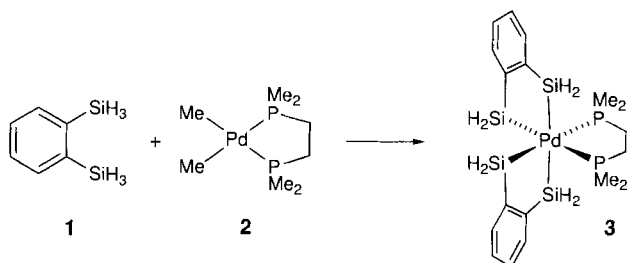
C. Benelli, S. Parsons, G. A. Solan,
R. E. P. Winpenny* 1967–1970

Eisenhaltige molekulare Räder und Käfige: zehnkernige Eisenkomplexe mit Carboxylato- oder Pyridonatoliganden

Glatt und in guten Ausbeuten bildet sich aus 1,2-Disilylbenzol **1** und dem Palladiumkomplex **2** der Silylpalladium(IV)-Komplex **3**. Verbindungen dieser Art könnten Intermediate bei katalytischen Umsetzungen von Silanen sein.

S. Shimada, M. Tanaka*,
M. Shiro 1970–1972

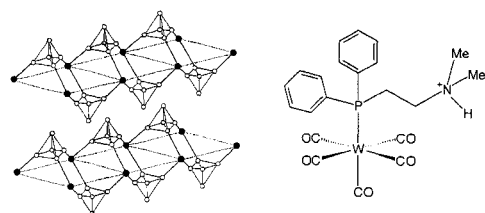
Der erste Silylpalladium(IV)-Komplex



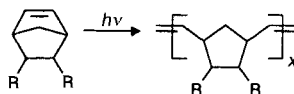
Problemlos einlagern lassen sich Aminophosphane und deren Übergangsmetallkomplexe (einer ist unten rechts gezeigt) in α -Zirkoniumphosphat (Strukturausschnitt links im Bild). Alternativ kann man das Übergangsmetallkomplexfragment durch Umsetzung mit eingelagertem Ligand in den Wirt einbringen.

J. S. Bone, D. G. Evans*, J. J. Perrian,
R. C. T. Slade 1972–1974

Synthese neuer Hybridmaterialien durch Einlagerung eines bifunktionellen Aminophosphans und seines Wolframpentacarbonylkomplexes in α -Zirkoniumphosphat



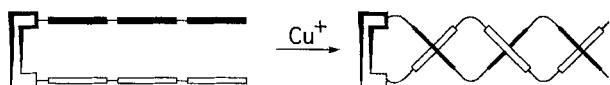
Ein neuer Photopolymerisationstyp (siehe rechts) mit wohldefinierten Komplexen von frühen Übergangsmetallen wird beschrieben. Katalysatoren vom Schrock-Typ wurden photochemisch aus Di- oder Trialkyl(wolfram)-Komplexen hergestellt. Die Photoaktivität und die Latenz der neuen Katalysatoren wurden kalorimetrisch und viskosimetrisch bestimmt.



P. A. van der Schaaf*, A. Hafner,
A. Mühlebach 1974–1977

Photoinduzierte Ringöffnungs-Metathese-Polymerisation (PROMP) mit photochemisch gebildeten Katalysatoren vom Schrock-Typ

Die Händigkeit helicaler Polybipyridin-Metallkomplexe kann, wie unten schematisch dargestellt, mit Templaten induziert werden. Als Templat dient ein stereochemisch aktives Strukturelement, das beide Helixstränge an einem Ende verbindet und somit dafür sorgt, daß die stereochemische Information über größere Distanzen transportiert wird.



C. R. Woods, M. Benaglia, F. Cozzi,
J. S. Siegel* 1977–1980

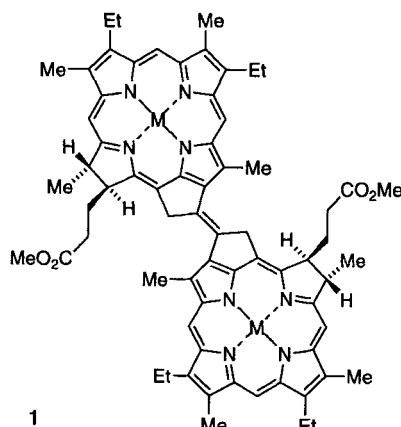
Enantioselektive Synthese von Helicaten auf Bipyridin-Kupfer(I)-Basis durch den Templateffekt eines chiralen Sekundärstrukturelements: Übertragung von stereochemischer Information im Nanometerbereich

Als Intermediate für die Darstellung funktionalisierter, linearer Alkane durch klassische Grignard-Reaktionen oder als Reaktanten für die Synthese von Diblock-Copolymeren durch Reaktion mit polaren Monomeren können die hier beschriebenen Dialkylmagnesium-Verbindungen eingesetzt werden. Diese sind in einer lebenden Transfer-Polymerisation unter Verwendung von $[\text{Cp}^*_2\text{LnCl}_2\text{Li}(\text{OEt})_2]$ -Katalysatoren ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}$), einfachen Dialkylmagnesium-Verbindungen RMgR' ($\text{R} = \text{Et}$, $\text{R}' = \text{Bu}$ oder R , $\text{R}' = n\text{-Hexyl}$) sowie Ethylen als Substrat unter sehr milden Bedingungen (80°C , 1 bar) zugänglich.

J.-F. Pelletier, A. Mortreux*, X. Olonde,
K. Bujadoux 1980–1982

Neuartige Dialkylmagnesium-Verbindungen durch lebende Transfer-Oligo- und -Polymerisation von Ethylen mit Lanthanocen-Katalysatoren

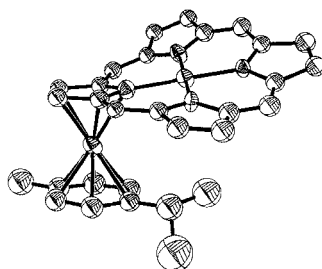
Bei der Titan-induzierten Kupplung von Ni^{II} - und Zn^{II} -Pyrophäophorbiden entstehen planare $\text{C}=\text{C}$ -verbrückte Bisphäophorbide **1**, $\text{M} = \text{Ni}, \text{Zn}$. Ihre Absorptionsspektren weisen auf eine starke Konjugation der beiden Chlorin-Einheiten hin, und aus Kristallstrukturanalysen geht hervor, daß die beiden Phäophorbidringe beinahe coplanar sind.



L. Jaquinod, M. O. Senge, R. K. Pandey,
T. P. Forsyth,
K. M. Smith* 1982–1984

Planare Bischlorophylllderivate mit vollständig konjugiertem π -System – Modellverbindungen für das Spezialpaar der Photosynthese

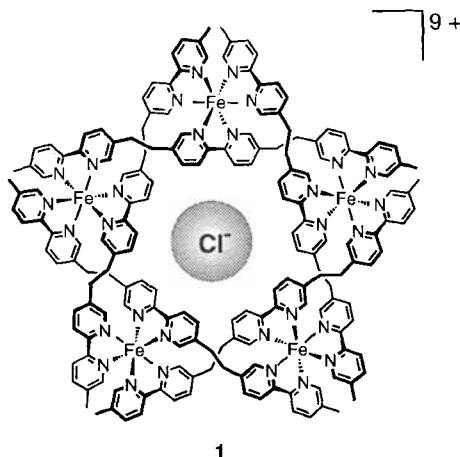
Eine neue Bindungsweise liegt in der Titelverbindung vor, einem Sandwich-Komplex, in dem ein Metalloporphyrin als π -Ligand eines Metallocens fungiert. Sowohl die röntgenographisch ermittelte Struktur (siehe Bild rechts) als auch spektroskopische Ergebnisse machen deutlich, daß die Eigenschaften der Metalloporphyrineinheit stark durch die Komplexbildung verändert werden.



K. K. Dailey, G. P. A. Yap,
A. L. Rheingold,
T. B. Rauchfuss* 1985–1987

Metalloporphyrine als Liganden:
Synthese und Charakterisierung von
 $[(\eta^6\text{-cymol})\text{Ru}\{\eta^5\text{-Ni}(\text{OEP})\}]^{2+}$

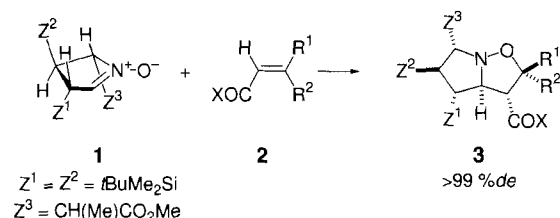
Die einfache Reaktion eines Tris-bpy-Liganden mit FeCl_2 führt durch Selbstaufbau zu dem einzigartigen Komplexkation **1** – einem Torus aus fünf Liganden, die in Form einer Doppelhelix um fünf Fe^{II} -Ionen gewunden sind; im Zentrum des Torus befindet sich ein Chlorid-Ion. Dies fünffache, zirkuläre Helicat ist ein Analogon der zirkulären DNA.



B. Hasenknopf, J.-M. Lehn*,
B. O. Kneisel, G. Baum,
D. Fenske 1987–1990

Selbstaufbau eines zirkulären Doppelhelicates

Nur die konvexe Fläche des chiralen, cyclischen Nitrons **1** steht Dipolarophilen **2** für $[3+2]$ -Cycloadditionen zur Verfügung. Da zudem durch Z^2 die Ausrichtung des Dipolarophils mit einer bestimmten Positionierung des kleinsten Substituenten (H-Atom) erzwungen wird, wurden die Cycloaddukte **3** mit nahezu perfekter Stereokontrolle erhalten.



T. Ishikawa, Y. Tajima, M. Fukui,
S. Saito* 1990–1991

Synthese und asymmetrische $[3+2]$ -Cycloadditionen chiraler, cyclischer Nitrone: ein neues System mit maximaler Flächenbevorzugung bei Nitron und Dipolarophil

* Korrespondenzautor

BÜCHER

J. Robert Oppenheimer. *Schöpfer der ersten Atombombe* • K. Hoffmann

Encyclopedia of Applied Physics • G. L. Trigg, E. M. Immergut

Kopplungstechniken zur Elementspeziesanalytik • L. Dunemann, J. Begerow

G. Herrmann 1993

P. Atkins 1994

H. Wildner 1994

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

Alle englischen Inhaltsverzeichnisse ab 1995 finden Sie auf dem WWW unter <http://www.vchgroup.de>.

SERVICE

● Neue Produkte	1873
● Stellenanzeigen	1875
● Veranstaltungen	1877
● Stichwortregister	1996
● Autorenregister und Konkordanz	1997
● Vorschau	1998