

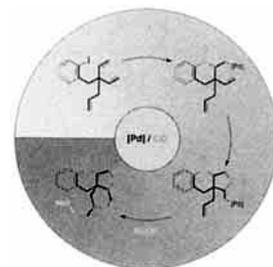
ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

1996
108/18
Seite 2137–2296

TITELBILD

Das Titelbild zeigt die palladiumkatalysierte Cyclisierungskaskade eines Iodtriens in Gegenwart von CO. Intermediär entstehen dabei „lebende“ Organopalladiumspezies. Bemerkenswert an dieser Reaktion ist, daß sie mit terminalen Alkenen gelingt, die gewöhnlich in einer Heck-Reaktion unter β -Dehydropalladierung reagieren. Mehr über diese erste Kaskaden-Acylpalladierung, die unter Knüpfung von bis zu sieben C-C-Bindungen wie in diesem Beispiel nichtlinear anellierte Polycyclen liefert, berichten E. Negishi et al. auf den Seiten 2255ff.



AUFSÄTZE

Inhalt

Zwei, manchmal sogar drei Metallionen sind für die Aktivität vieler Enzyme essentiell, die die Hydrolyse von Phosphorsäureester- und Amidbindungen katalysieren. Neben den mononuclearen zinkhaltigen Metallohydrolasen sind in den letzten Jahren zahlreiche Metalloenzyme strukturell charakterisiert worden, deren aktive Zentren jeweils zwei dicht benachbarte Metallionen enthalten, die die Übertragung von Phosphoryl- und Acylgruppen ermöglichen. Diese Untersuchungen ermöglichen ein tiefgehendes Verständnis der Zwei-Metallionen-Katalyse – ein wichtiger Schritt auf dem Weg zum gezielten Design neuer künstlicher Katalysatoren.

N. Sträter, W. N. Lipscomb*,
T. Klabunde,
B. Krebs* 2158–2190

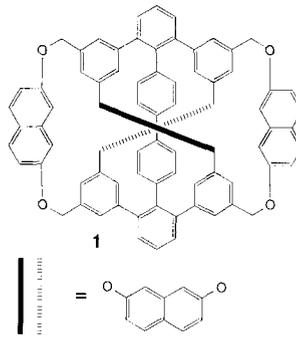
Enzymatische Acyl- und Phosphoryltransferreaktionen unter Beteiligung von zwei Metallionen

Die erfolgreiche Kombination von Schutzgruppen ist für die Effizienz anspruchsvoller Synthesen, z.B. von polyfunktionellen Naturstoffen, essentiell. Anhand ausgewählter Beispiele werden bewährte Maskierungsstrategien vorgestellt, und es ergibt sich so ein Leitfaden für die Entwicklung von Blockierungstaktiken. Berücksichtigt werden säure-, basen-, fluorid-, oxidations- und reduktions-, aber auch photo- und enzymlabile Schutzgruppen sowie Kombinationen aus diesen.

M. Schelhaas,
H. Waldmann* 2192–2219

Schutzgruppenstrategien in der organischen Synthese

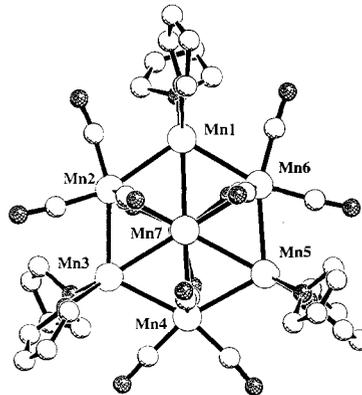
[3₆](1,2,3,4,5,6)Cyclophan und das „Kuratowski-Cyclophan“ **1** sind nur zwei Beispiele für die Fortschritte, die in jüngster Zeit auf dem Gebiet der Cyclophanchemie gemacht wurden. Cyclophane eignen sich unter anderem als Auxiliare in der asymmetrischen Synthese und eventuell auch als Edukte für Buckminsterfullerene.



G. J. Bodwell* 2221–2224

Phan-tastische Phane – Strukturvielfalt ohne Ende

Die direkte Verknüpfung von Komplexfragmenten des klassischen „Werner-Typs“ mit Carbonylkomplexfragmenten charakterisiert eine Klasse offenschaliger, paramagnetischer Übergangsmetallcluster, für die der Begriff Xenophil vorgeschlagen wurde. Dabei entstehen neuartige Metallclustergerüste mit unverbrückten Metall-Metall-Bindungen wie [Mn{Mn₇(thf)₆(CO)₁₂}₂]; die Struktur des Fragments [Mn₇(thf)₆(CO)₁₂]⁻ ist rechts abgebildet.

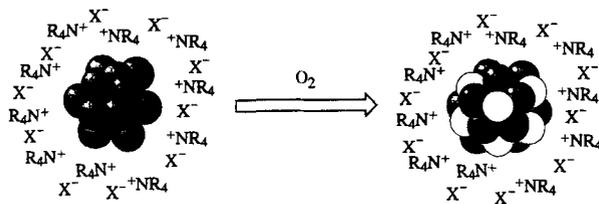


L. H. Gade* 2225–2226

„Fremdenliebe“ in der Clusterchemie: eine neue Klasse offenschaliger, paramagnetischer Übergangsmetallcluster

ZUSCHRIFTEN

Vollständig und ohne Bildung von „Bulk“-CoO werden R₄N⁺X⁻-stabilisierte Cobaltcluster mit Sauerstoff zu löslichen, nanostrukturierten Cobalt(II)-oxid-Clustern oxidiert (idealisierte Darstellung unten, dunkle Kugeln: Metallatome, helle Kugeln: Sauerstoffatome, R = C₈H₁₇). Diese dringen – anders als die Co-Cluster – nicht sehr tief in die Poren von Al₂O₃-Pellets ein, weshalb die so hergestellten Materialien als Schalenkatalysatoren Anwendung finden könnten.



M. T. Reetz*, S. A. Quaiser, M. Winter, J. A. Becker, R. Schäfer, U. Stimming, A. Marmann, R. Vogel, T. Konno 2228–2230

Nanostrukturierte Metalloxidcluster durch Lufoxidation von stabilisierten Metallclustern

Durch Koordination einer Schiff-Base eines Helicen-Dicarbaldehyds an Nickelzentren wurde das erste Leiterpolymer mit einem ununterbrochenen Netz konjugierter Doppelbindungen und einer einheitlichen helicalen Verdrehung erhalten (siehe schematische Darstellung rechts). Im Produkt wechseln sich Helicen- mit Nickelsalphen-Einheiten im Durchschnitt 8.3mal ab.

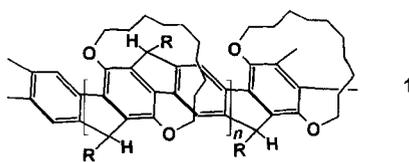


Y. Dai, T. J. Katz*, D. A. Nichols 2230–2232

Synthese eines helicalen, konjugierten Leiterpolymers

Nicht-helical aufgebaut und dennoch

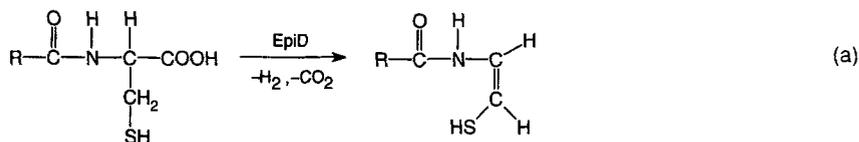
chiroptisch aktiv ist das Leiterpolymer **1** ($R = 3,4\text{-C}_6\text{H}_3(\text{OC}_6\text{H}_{13})_2$), das aus der entsprechenden enantiomerenreinen, $\text{OC}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$ -überbrückten Diboronsäure synthetisiert wurde. Aus der molaren Elliptizität von **1** ($2.2 \times 10^6 \text{ rad cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ (461 nm)) ergibt sich ein Anisotropiefaktor g von 0.003, der damit nur eine Größenordnung kleiner ist als der derzeit geltende Spitzenwert von 0.02 für chirale konjugierte Polymere.



R. Fiesel, J. Huber,
U. Scherf* 2233–2234

Synthese eines optisch aktiven Poly(*para*-phenylen)-Leiterpolymers

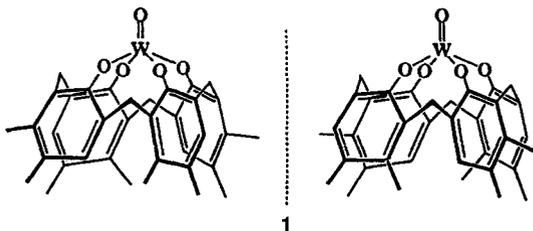
An der Biosynthese des tetracyclischen Peptidantibiotikums Epidermin ist das Enzym EpiD beteiligt; es setzt Peptidyl-Cysteine zu Thioenolen um [Gl. (a)]. Die Thioenole sind instabil und zersetzen sich innerhalb von Stunden. Die oxidative Decarboxylierung eines ^{13}C -markierten Peptidsubstrats wurde massenspektrometrisch und NMR-spektroskopisch verfolgt. Dadurch konnte die Struktur der Biosynthesestufe bewiesen werden. $R = \text{Peptidylrest}$.



C. Kempfer, T. Kupke, D. Kaiser,
J. W. Metzger, G. Jung* 2235–2238

Thioenole aus Peptidyl-Cysteinen: oxidative Decarboxylierung eines ^{13}C -markierten Substrats

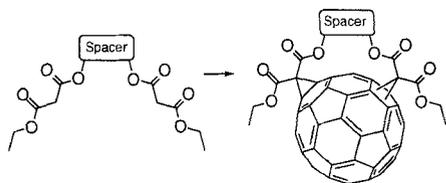
Erstmals trennen ließen sich Diastereomere von **1**, einem chiralen Metallo-calix[4]aren (das Bild zeigt die beiden Enantiomere), so daß die enantiomerenreinen Verbindungen nun für Anwendungen – etwa als Bausteine für neue Materialien und als supramolekulare Katalysatoren – zur Verfügung stehen.



B. Xu, P. J. Carroll,
T. M. Swager* 2238–2242

Chirale Metallo-calix[4]arene: Trennung durch diastereomere Wolfram(IV)-alkoxide

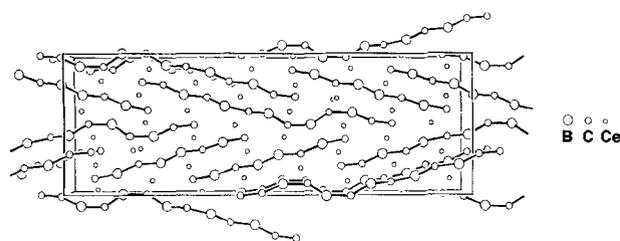
Vielseitig und einfach ist die Methode, nach der Bis-Addukte von C_{60} hoch regio- und diastereoselektiv hergestellt werden können. Ausgehend von enantiomerenreinen Bis-Malonaten gelang über eine doppelte Bingel-Reaktion (im Bild vereinfacht gezeigt) die enantioselektive Herstellung ($ee > 97\%$) optisch aktiver *cis*-3-Bis-Addukte, deren Chiralität ausschließlich vom Additionsmuster bestimmt wird.



J.-F. Nierengarten, V. Gramlich, F. Cardullo,
F. Diederich* 2242–2244

Regio- und diastereoselektive Bisfunktionalisierung von C_{60} -Fulleren und enantioselektive Synthese eines C_{60} -Fullerenderivates mit chiralem Additionsmuster

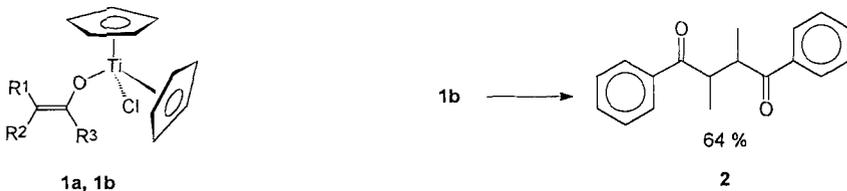
Aus bis zu 13 Atomen können die bor- und kohlenstoffhaltigen Ketten in Verbindungen wie $\text{Ce}_{10}\text{B}_9\text{C}_{12}$ (siehe Bild) bestehen. In erster Näherung können die Bindungen zwischen den Metall- und den Nichtmetallzentren als rein ionisch angesehen werden.



D. Ansel, J. Bauer*, F. Bonhomme,
G. Boucekkine, G. Frapper, P. Gougeon,
J.-F. Halet*, J.-Y. Saillard*,
B. Zouchoune 2245–2248

In Seltenerdmetall-Gerüststrukturen stabilisierte Bor-Kohlenstoff-Ketten

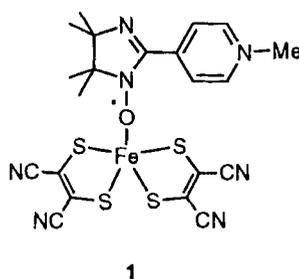
Das außergewöhnlich hydrolysestabile Titanenolat 1a ($R^1, R^2 = \text{Mes}; R^3 = \text{H}$), das drei Monate unzersetzt an Luft gelagert werden kann, liefert nach Einelektronenoxidation in Lösung das erste charakterisierte Titanenolat-Radikalkation. Untersuchungen ergaben, daß diese neuartigen Elektrophile Ti-O-Bindungsspaltungen zeigen und zu C-C-Verknüpfungen – etwa zur Synthese von **2** (**1b**: $R^1 = \text{H}, R^2 = \text{Me}, R^3 = \text{Ph}$) – eingesetzt werden können.



M. Schmittel*, R. Söllner 2248–2250

Erste Charakterisierung eines Titanenolat-Radikalkations in Lösung – C-C-Bindungsverknüpfung und Kinetik der mesolytischen Ti-O-Bindungsspaltung

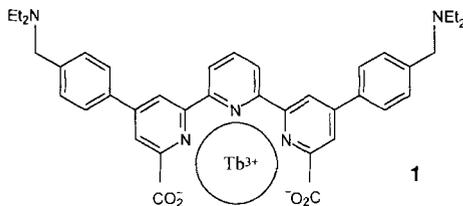
Eine neuartige Kombination aus Spindublett-Spinquartett-Crossover und magnetischer Wechselwirkung zwischen Ligand und Zentralmetall liegt im Eisen(III)-Komplex **1** vor. **1** ist leicht aus dem entsprechenden dimeren Thiolatoferrat(III) und dem entsprechenden Pyridiniumsalz zugänglich und bietet ein weiteres Beispiel für die Vielfalt der Eigenschaften molekularer magnetischer Materialien.



J.-P. Sutter, M. Fettouhi, L. Li, C. Michaut, L. Ouahab*, O. Kahn* 2250–2253

Synergie zwischen magnetischer Wechselwirkung und Spin-Crossover in einem Eisen(III)-Komplex mit einem organischen Radikal als Liganden

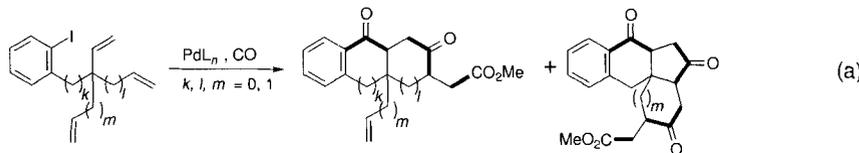
Um den Faktor 16 erhöht wird die grüne Lumineszenz des Terbiumkomplexes **1**, wenn die Aminogruppen protoniert werden. Da die Lumineszenz eine Lebensdauer von 0.62 Millisekunden hat, kann **1** als wirkungsvoller pH-Sensor in intrinsisch fluoreszierenden Umgebungen eingesetzt werden.



A. P. de Silva*, H. Q. N. Gunaratne, T. E. Rice 2253–2255

Protonengesteuertes Schalten der Lumineszenz von Lanthanoidkomplexen in wäßriger Lösung: pH-Sensoren auf der Basis langlebiger Emission

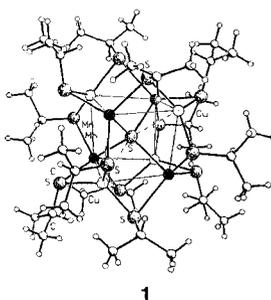
Die mehrfache Knüpfung von C-C-Bindungen gelingt mit CO als C₁-Baustein durch cyclisierende Acylpalladierung in einer Kaskadenreaktion. Damit ist nicht nur eine effiziente Synthese von Polycyclen möglich, sondern dies ist auch das erste Beispiel für eine nichtlinear-anellierende Carbometallierungskaskade [Gl. (a)].



C. Copéret, S. Ma, E. Negishi* 2255–2257

Palladiumkatalysierte Kaskadencyclisierung von Ioddienen und -trienen unter Carbonylierung

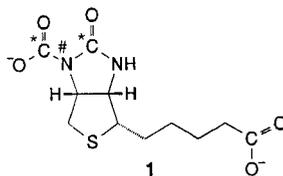
Das herausragende Merkmal von 1, dem achtkernigen Dimetall-Titelkomplex, der durch Reaktion von $(\text{Me}_4\text{N})_2[\text{Mn}_2(\text{SiC}_3\text{H}_7)_6]$ mit CuCl entsteht, ist das cubanartige Mn_4Cu_4 -Gerüst mit eingeschlossenem μ_4 -S-Ion (siehe Bild rechts). Das Mn_4S_{13} -Gerüst von **1** kann auch als Ausschnitt aus der Sphaleritstruktur aufgefaßt werden.



H.-O. Stepan, M. G. Kanatzidis, G. Henkel* 2257–2259

$[\text{Cu}_4\text{Mn}_4(\text{SiC}_3\text{H}_7)_{12}\text{S}]^{2-}$, ein neuartiger achtkerniger Heterodimetallex aus einem Metallwürfel mit eingeschlossenem μ_4 -Sulfidion und kantenverbrückenden Thiolatoliganden

Die enzymatische Bildung von Carboxybiotin 1 wurde durch NMR-spektroskopische Beobachtung einer $^1J(C,N)$ - und $^2J(C,C)$ -Spin-Spin-Kopplung eindeutig nachgewiesen. Hierbei wurden $[1,5-^{13}C_2]$ -Glutaconat als $^{13}CO_2$ -Quelle und $[1'-^{15}N]$ - bzw. $[2'-^{13}C]$ Biotin als Substrat eingesetzt.



S. Berger*, A. Braune, W. Buckel*,
U. Härtel, M.-L. Lee 2259–2261

Nachweis der enzymkatalysierten Bildung von Carboxybiotin durch Messung von ^{15}N , ^{13}C - und ^{13}C , ^{13}C -Spin-Spin-Kopplungen

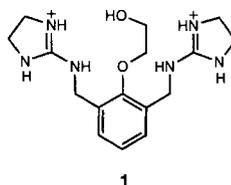
Komplexe Bibliotheken mit mehr als 5000 Cyclopeptiden (unten schematisch dargestellt) pro Mischung können der mobilen Phase einer kapillarelektrophoretischen Trennung als chirale Selektoren zugesetzt werden. Basisliniengetreunt wurden die Enantiomere von *N*²-Dinitrophenyl(DNP)- und 9-Fluorenylmethoxycarbonyl-(Fmoc)-Aminosäuren sowie Trägersche Base unter Verwendung verschiedener Cyclopeptidbibliotheken. Dieser Ansatz erlaubt die Identifizierung geeigneter Selektoren für schwer zu trennende Enantiomerenpaare.

c[DFXXXa] c[RKXXXa] c[00XXX0]

G. Jung*, H. Hofstetter, S. Feiertag,
D. Stoll, O. Hofstetter,
K.-H. Wiesmüller,
V. Schurig* 2261–2263

Cyclopeptidbibliotheken als neue chirale Selektoren für die Kapillarelektrophorese

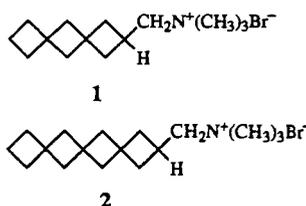
Millionenfach schneller als bei ungeladenen Alkoholen verläuft die Phosphorylierung bei **1**, dessen heterocyclische Kationen den Argininresten 35 und 87 der Staphylokokken-Nuclease nachempfunden sind. **1** ist das bislang reaktivste Modell dieses Enzyms.



M.-S. Muche,
M. W. Göbel* 2263–2265

Bis(guanidinium)-Alkohole als Modelle der Staphylokokken-Nuclease: Substratbindung über Ionenpaarkomplexe und schnelle Phosphoryl-Übertragungsreaktionen

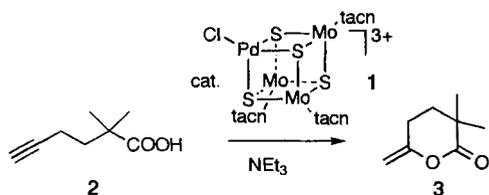
In hohem Maße unorganisiert sind herkömmliche Micellen, doch wie verhalten sich Tenside mit starren, linearen, hydrophoben Ketten? Die in mehreren Stufen hergestellten linearen Spiro-Tenside **1** und **2** weisen erstaunlicherweise ganz unterschiedliche Abhängigkeiten der Oberflächenspannung von der Tensidkonzentration auf. Spiro-Phospholipide wurden ebenfalls hergestellt; sie haben, nach ersten Befunden zu urteilen, außergewöhnlich hohe Phasenübergangstemperaturen.



F. M. Menger*, J. Ding 2266–2268

Spiro-Tenside und -Phospholipide: Synthese und Eigenschaften

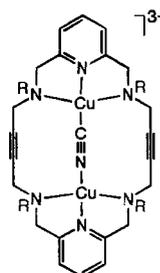
Bemerkenswert hoch ist die katalytische Aktivität von **1** bei der Umsetzung von **2** zu **3**. Die Reaktion kann sogar in Wasser durchgeführt werden, denn der Cluster **1** ist in diesem Lösungsmittel gut löslich und ausreichend stabil. tacn = 1,4,7-Triaza-cyclononan.



T. Wakabayashi, Y. Ishii, K. Ishikawa,
M. Hidai* 2268–2269

Ein neuer Katalysator mit einem würfelförmigen PdMo₃S₄-Cluster für die Cyclisierung von Alkylcarbonsäuren zu Enol-Lactonen

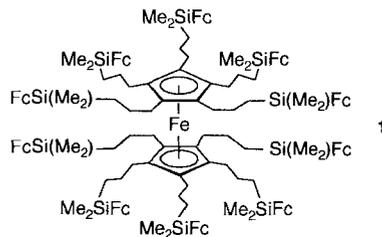
Das hochselektive Ansprechen einer Elektrode auf Cyanid-Ionen induziert der Dikupfer(II)-Komplex [(L)Cu₂(NO₃)₄] (L = Polyazamacrocyclus) als Komponente einer PVC-Flüssigmembran. Der Komplex ist somit das erste Beispiel einer neuen Klasse anionenselektiver Ionophore. Das Zielanion wird durch molekulare Erkennung effizient gebunden; die Struktur der zentralen Einheit des neuen Komplexes ist rechts gezeigt. R = C₁₆H₃₃.



B. Ahlers, K. Cammann*, S. Warzeska,
R. Krämer* 2270–2271

Molekulare Erkennung von Cyanid durch einen makrocyclischen Dikupfer(II)-Ionophor: Konstruktion einer cyanidselektiven Flüssigmembran-Elektrode

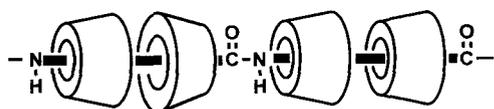
Das zehnfach ferrocenylsubstituierte Ferrocen 1 läßt sich leicht durch Hydrosilylierung von Decaallylferrocen herstellen, einem idealen Substrat für ($n \times 10$)-fache Funktionalisierungen. Interessant sind solch hochgradig funktionalisierte Verbindungen wie **1** z.B. als Bausteine für redoxaktive Polymere oder als molekulare Elektronenreservoirs. Fc = Ferrocenyl.



P. Jutzi*, C. Batz, B. Neumann, H.-G. Stammer 2272–2274

Maximale Funktionalisierung von Metallocenen: Decaallylferrocen und Derivate

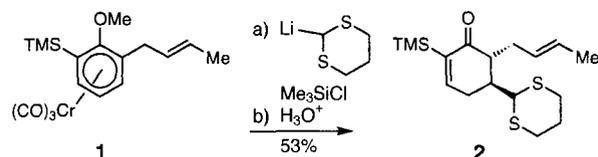
Molekulare Nylonfäden, die vollständig mit Cyclodextrinmolekülen ummantelt sind (siehe schematische Darstellung unten), können durch Festkörperpolykondensation von α,ω -Aminosäuren in kanalartigen Cyclodextrin-Einschlußverbindungen hergestellt werden. Sie sind wegen der Ummantelung des Polyamids mit Cyclodextrinen in Wasser löslich, allerdings nur begrenzte Zeit, da die Cyclodextrine zum Teil langsam abfädeln.



M. B. Steinbrunn, G. Wenz* 2274–2277

Synthese wasserlöslicher Einschlußverbindungen aus Polyamiden und Cyclodextrinen durch Festkörperpolykondensation

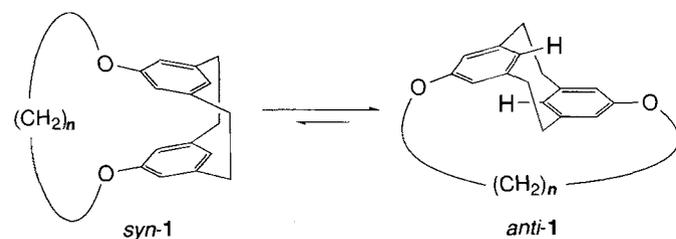
Chlortrimethylsilan ist das Reagens der Wahl, um die aus nucleophilen Additionen an *ortho*-substituierte Arentricarbonylchrom-Komplexe hervorgehenden anionischen Zwischenstufen zu bändigen und deren Hang zur *tele*-Substitution zu unterdrücken. So läßt sich **1** unter vollständiger Erhaltung der absoluten Konfiguration in das Cyclohexanon **2** überführen ($\geq 95\%$ ee), einer vielversprechenden Vorstufe für eine Totalsynthese von (+)-Ptilocaulin.



H.-G. Schmalz*, K. Schellhaas 2277–2280

Kontrolle des Reaktionsverlaufes bei nucleophilen Additionen an *ortho*-substituierte (η^6 -Anisol)tricarbonylchrom-Komplexe: Dienolether-Bildung versus *tele*-Substitution

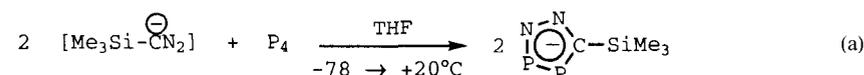
Konformationsbestimmend für [2.2]Metacyclophane 1 ist die Länge der Brücke: Während die *anti*-Verbindung mit 13gliedriger Brücke ($n = 11$) mit dem entsprechenden *syn*-Konformer im Gleichgewicht steht (*anti*/*syn*-Verhältnis ca. 5.9:1), nimmt das nächstniedrigere Homologe dieser Reihe ($n = 10$) nur die *syn*-, das nächsthöhere ($n = 12$) dagegen nur die *anti*-Konformation ein.



G. J. Bodwell*, T. J. Houghton, J. W. J. Kennedy, M. R. Mannion* 2280–2281

Die erste Generation überbrückter [2.2]Metacyclophane, ein Prototyp für molekulare Bauelemente

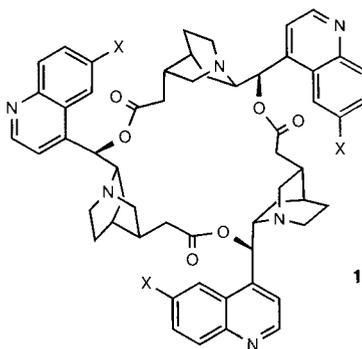
Als Produkt einer [2 + 3]-Cycloaddition von $[P \equiv P]$ mit dem Diazomethyl-Anion kann das aromatische, fünfgliedrige, ringförmige Anion $[RCP_2N_2]^-$ ($R = Me_3Si$) betrachtet werden, das nach Gleichung (a) leicht zugänglich ist (Gegenion Li^{\oplus}). Diese Umsetzung ist ein seltenes Beispiel für die Verwendung von P_4 in der organischen Synthese.



C. Charrier, N. Maigrot, L. Ricard, P. le Floch, F. Mathey* 2282–2283

Umsetzung von weißem Phosphor mit Lithium(trimethylsilyl)diazomethanid zu einem 1,2,3,4-Diazadiphosphol: ein direkter Zugang zu einem neuen, aromatischen Ringsystem

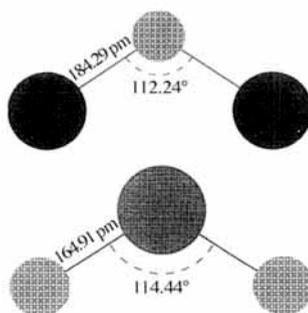
Eine bemerkenswert enge Produktverteilung weist die thermodynamisch kontrollierte Cyclisierung modifizierter China-Alkaloide auf, die hauptsächlich die neuartigen Trimere **1** liefert. Daß die Reaktion reversibel ist, wurde nachgewiesen, indem die von Cinchonidin und Chinin abgeleiteten Trimere (X = H bzw. OMe) den Cyclisierungsbedingungen ausgesetzt wurden, wobei ein statistisches Gemisch aus allen vier möglichen Isomeren erhalten wurde.



S. J. Rowan, P. A. Brady,
J. K. M. Sanders* 2283–2285

Strukturgerichtete Synthese unter thermodynamischer Kontrolle: makrocyclische Trimere aus China-Alkaloiden

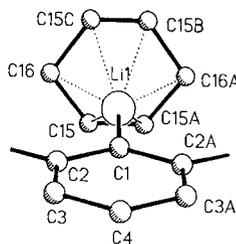
Zwei Bromoxide mit mehr als zwei Atomen wurden erstmals in der Gasphase strukturell untersucht (siehe Bild rechts, oben: Br₂O, unten: OBrO). Beide Moleküle treten über einem festen Produkt der Reaktion O + Br₂ auf. Unter bestimmten Bedingungen wurden BrO, OBrO und Br₂O gleichzeitig erhalten.



H. S. P. Müller*, C. E. Miller,
E. A. Cohen 2285–2288

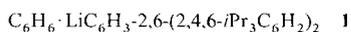
Dibrommonoxid, Br₂O, und Bromdioxid, OBrO: spektroskopische Eigenschaften, Molekülstrukturen und harmonische Kraftfelder

Nur durch sterische Effekte und schwache Solvatisierung durch Benzol wird die als Monomer vorliegende Aryllithiumverbindung **1** stabilisiert. Die präzedenzlose Struktur von **1** im Kristall ist rechts gezeigt; die ortho-Substituenten am η¹ gebundenen Phenylring wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen.



B. Schiemenz,
P. P. Power* 2288–2290

Stabilisierung einer ungewöhnlichen, monomeren Aryllithiumverbindung mit Li-C-σ-Bindung durch eine schwache Lithium-Benzol-Wechselwirkung



* Korrespondenzautor

BÜCHER

Palladium Reagents and Catalysts.
Innovations in Organic Synthesis · J. Tsuji

G. Dyker 2291

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

SERVICE

• Veranstaltungen	2147, 2220
• Neue Produkte	2148
• Stellenanzeigen	2149
• Wer? Was? Wo?	2152
• Stichwortregister	2292
• Autorenregister und Konkordanz	2293
• Vorschau	2294

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