

ANGEWANDTE CHEMIE

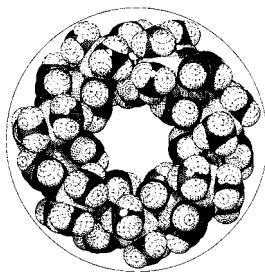
Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

1997
109/4

Seite 313–432

TITELBILD

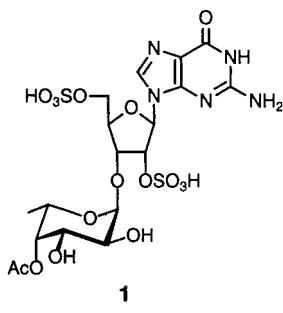
Das Titelbild zeigt ein „Rad mit Kohlenwasserstoffreifen“. So bezeichnen die Autoren F. H. Köhler et al. das Molekül, das sie bei der Umsetzung von FeCl_2 mit dem Dilithiumsalz von Tetrahydro-4,4,8,8-tetramethyl-4,8-disila-*s*-indacadiyl isolierten. In dieser hexanlöslichen Verbindung sind sieben Ferroceneinheiten durch sieben Paare von Me_2Si -Gruppen zu einem fast regulären Ring verknüpft. Die Verbindung lässt sich elektrochemisch reversibel oxidieren, wobei drei, ein und nochmals drei Elektronen abgegeben werden. Mehr über dieses faszinierende „Super-Ferrocen“ finden Sie auf den Seiten 384ff.



AUFSÄTZE

Inhalt

Bisher in der Natur nie gefundene Verbindungen mit hochinteressanten Funktionen wurden in den niedermolekularen Inhaltsstoffen der Spinnseide und des Spinnengiftes entdeckt. Hierzu zählen langketige, methylverzweigte 1-Methoxyalkane mit Kettenlängen zwischen C_{23} und C_{37} , Acylpolyamine sowie das Guanosinfucopyranosid-Derivat **1**. Isolierung und Identifizierung dieser Inhaltsstoffe werden dadurch erschwert, daß sie meist nur im Mikrogramm-Maßstab verfügbar sind und oft in komplexen Mischungen vorliegen.



S. Schulz* 324–337

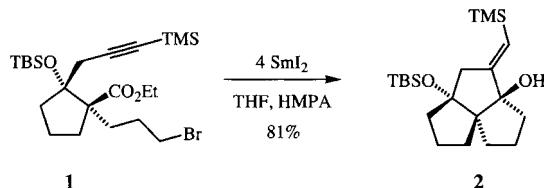
Die Chemie von Spinnengift und Spinnseide

Hochbelastbar sind keramische Si/B/N/C-Werkstoffe, die aus amorphen anorganischen Netzwerken bestehen. So ist SiBN_3C nicht nur die oxidationsstabilste bekannte Nichtoxid-Keramik, sondern zudem unter inerten Bedingungen bis 1900°C thermisch belastbar. Diese Eigenschaften sind auf die Anwesenheit von Bor und Kohlenstoff zurückzuführen, die gerade im „richtigen“ Verhältnis vorliegen. Weitere Vorteile dieser Keramik sind ihre leichte Zugänglichkeit, ihre geringe Wärmeleitfähigkeit und ihre hohe mechanische Belastbarkeit.

H.-P. Baldus, M. Jansen* 338–354

Moderne Hochleistungskeramiken – amorphe anorganische Netzwerke aus molekularen Vorläufern

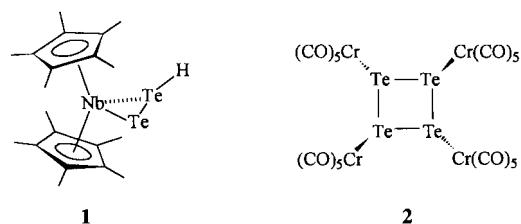
Komplizierte polycyclische Ringsysteme, die denen bekannter Naturstoffe ähneln, können aus leicht zugänglichen Ausgangsverbindungen durch SmI_2 - oder Tetraethylthiatalvalen-induzierte sequentielle Reaktionen hergestellt werden. So werden Kombinationen aus anionischen und radikalischen Schritten möglich wie der von Molander und Harris kürzlich beschriebene anionisch-radikalische Prozeß der zweifachen Cyclisierung von **1** zu **2**. $\text{TBS} = t\text{BuSiMe}_3$, $\text{TMS} = \text{Me}_2\text{Si}$, $\text{HMPA} = (\text{Me}_2\text{N})_2\text{PO}$.



Verknüpfungsreaktionen in der Koordinationsphäre von Metallionen sind die wichtigsten Schritte bei der Synthese sehr großer anorganischer Ringverbindungen. Die meisten derartigen Verbindungen sind der Koordinationschemie zuzuordnen. Daneben gibt es aber auch Beispiele aus der metallorganischen Chemie, z.B. das von F. H. Köhler et al. in diesem Heft vorgestellte Ferrocen-Schaufelrad. Für eine gezieltere Synthese dieser Verbindungen muß aber zunächst die Frage beantwortet werden, welche Prinzipien die Bildung dieser ungewöhnlichen Moleküle bestimmen.

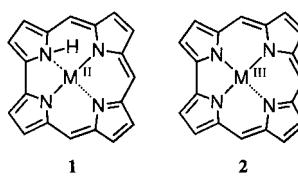
ZUSCHRIFTEN

Durch Tellureliminierung aus dem Niobocenkomplex **1**, der den neuartigen η^2 -Te₂H-Liganden enthält, lässt sich unter Einwirkung von [Cr(CO)₅(thf)] die Titelverbindung **2** synthetisieren. Charakteristisch für die Struktur von **2** ist ein gefalteter Vierring mit *trans*-ständig angeordneten Cr(CO)₅-Gruppen.



Templat-gesteuerte Synthesen öffnen das Tor zu stabilen Metallkomplexen des bislang hypothetischen, energiereichen Porphyrinstrukturisomers Isoporphycen. Die auf Rechnungen gegründete Voraussage, daß (*Z*)- und (*E*)-Isoporphycen ähnliche Energien aufweisen, wird durch die Existenz der in raschem photochemischem Gleichgewicht befindlichen (*Z*)- und (*E*)-Octaethylisoporphycen-Pd-Komplexe **1** bzw. **2** qualitativ bestätigt. Ein kleiner Pd-H-Abstand in **2**, C-C-C-Bindungswinkel von fast 150° in **1** sowie ^1H -NMR-spektroskopische Parallelen zum all-*cis*- bzw. mono-*trans*-Cyclononatetraenyl-Anion machen **1** und **2** zu interessanten Studienobjekten.

Bis in die jüngste Zeit wurden die bereits in den sechziger Jahren beschriebenen Ni- und Cu-Corrole als M^{II} -Komplexe **1** aufgefaßt ($M = Ni, Cu$). An dieser Interpretation kamen Zweifel auf, nachdem mit der Existenz von Fe^{IV} -Corrolen gezeigt worden war, daß Corrol Metallzentren in ungewöhnlichen Oxidationszuständen stabilisieren kann. Wie jetzt anhand eingehender physikalischer Untersuchungen nachgewiesen wurde, liegt das Metallatom in den Ni- und Cu-Corrolen tatsächlich formal in der Oxidationsstufe $+ III$ vor (**2**).



T. Skrydstrup* 355–358

Neue sequentielle Reaktionen mit Ein-Elektronen-Donor-Reagentien

H. Plenio * 358–360

Die Faszination großer Ringe: cyclische Metallkomplexe mehrzähniger Liganden

O. Blacque, H. Brunner, M. M. Kubicki,
B. Nuber, B. Stubenhofer, J. Wachter,*
B. Wrackmeyer 362-363

Koordinative Stabilisierung von *cyclo*-Tetratellur als $[\text{Te}_4\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_4]$: erstes metallorganisches Derivat eines Tellur-Allotrops

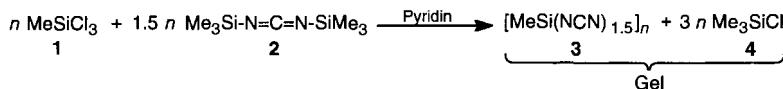
E. Vogel, * M. Bröring, C. Erben,
R. Demuth, J. Lex, M. Nendel,
K. N. Houk* 363–367

Palladiumkomplexe der neuen Porphyrin-isomere (Z)- und (E)-Isoporphycen – Pd^{II}-induzierte Cyclisierungen von Tetrapyrrol-aldehyden

S. Will, J. Lex, E. Vogel,* H. Schmickler,
J.-P. Gisselbrecht, C. Haubtmann,
M. Bernard, M. Gross* 367-371

Nickel- und Kupfercorrole: altbekannte Komplexe in neuem Licht

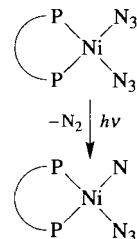
Transparent und formstabil ist das aus dem Silan **1** und dem Carbodiimid **2** erhaltene Gel aus **3** und **4**. Dies ist das erste Beispiel für eine Anwendung des Sol-Gel-Prozesses, die nicht der Synthese oxidischer Gläser und Keramiken, sondern der Herstellung von sauerstofffreien Si-C-N-Keramiken dient.



A. O. Gabriel, R. Riedel* 371–373

Nichttoxische Silicium-Keramiken über einen wasserfreien Sol-Gel-Prozeß

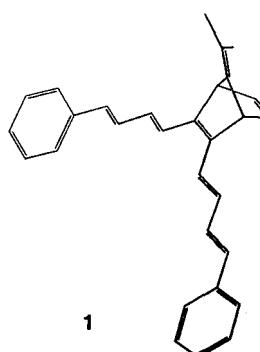
Insertionen in C–H- oder C=C-Bindungen sowie Additionsreaktionen mit CO oder CS₂ belegen die intermediäre Bildung von Nitrennickel(II)-Komplexen bei der Photolyse von Diazido(phosphan)-nickel(II)-Komplexen (rechts). In Abwesenheit reaktiver Substrate zerfallen die Nitrenintermediate zu koordinativ ungesättigten Phosphan-Nickel(0)-Komplexen, die unter anderem eine photokatalysierte Cyclisierung von Alkin- zu Benzolderivaten ermöglichen. PP = Bisphosphan-Ligand oder (PEt₂)₂.



H. Hennig, * K. Hofbauer, K. Handke,
R. Stich 373-375

Ungewöhnliche Reaktionswege bei der Photolyse von Diazido(phosphan)nickel(II)-Komplexen: Bildung von Nickel(0)-Komplexen über Nitrenintermediate

Zu einer Neuinterpretation der Ladungsspeicherung bei leitfähigen Polymeren führen Ergebnisse cyclovoltammetrischer Untersuchungen an Diphenylpolyenen wie **1**. Diese Studien weisen erstmals auf die Bildung von σ -Bindungen bei der reversiblen Dimerisierung der Radikalkationen dieser Polyene hin; darüber hinaus haben sie auch generelle Bedeutung für das Verständnis der Reaktionsweisen von Radikationen.



A. Smie, J. Heinze* 375-379

Reversible Dimerisierung von Diphenyl-polyen-Radikalkationen: eine Alternative zum Bipolaron-Modell

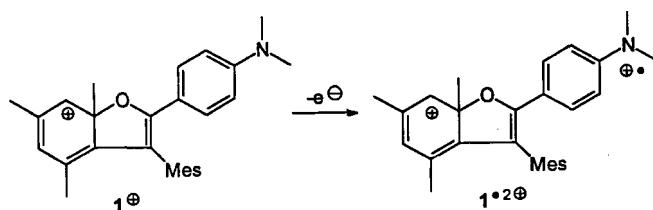
Eine neue Anwendung für den chiralen „Allzweck“-Liganden Diethyltartrat: Chalkonderivate lassen sich, wie unten gezeigt, mit *tert*-Butylhydroperoxid in Gegenwart von Dibutylmagnesium (10 Mol-%) und (+)-Diethyltartrat (11 Mol-%) mit guter bis ausgezeichneter Enantioselektivität zu den entsprechenden Epoxyketonen (–)-2 umsetzen.



C. L. Elston, R. F. W. Jackson,*
S. J. F. MacDonald,
P. J. Murray 379-381

Asymmetrische Epoxidierung von Chalkonen mit chiral modifizierten Lithium- und Magnesium-*tert*-butylperoxiden

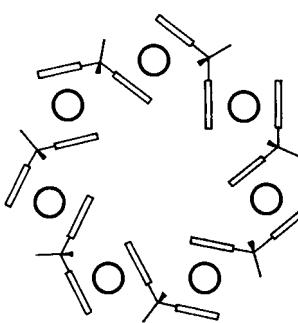
Immer noch wenig erforscht ist das Reaktionsverhalten von Radikalidkationen. Eines dieser reaktiven Intermediate spielt eine Schlüsselrolle in der oxidativen Umlagerung des persistenten Kations 1^+ .



M. Schmittel,* A. Langels 381–383

Ein kurzlebiges Radikaldikation als wichtige Zwischenstufe in der Umlagerung eines persistenten Kations: oxidative Cyclisierung von 2,2-Dimesityl-1-(4-*N,N*-dimethylaminophenyl)ethanol

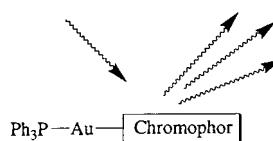
Was hier wie ein Schaufelrad aussieht, sind sieben Ferroceneinheiten, deren jede durch vier Me_2Si -Gruppen mit zwei benachbarten verknüpft ist. Der Ring, der in einer Polygemination – das ist die Reaktion eines Übergangsmetallhalogenids mit einem Biscyclopentadienyl-Dianion zu einem Polymer – gebildet wird, hat (idealisiert) die seltene C_{7h} -Symmetrie. Die Verbindung ist bis 360°C stabil und kann in drei Schritten bis zum Heptakation oxidiert werden.



B. Grossmann, J. Heinze, E. Herdtweck,
F. H. Köhler,* H. Nöth, H. Schwenk,
M. Spiegler, W. Wachter,
B. Weber 384–386

Sieben doppelt verbrückte Ferroceneinheiten in einem Ring

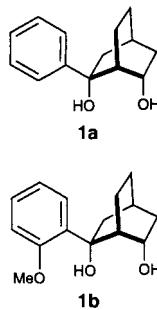
Die bisher höchsten kubischen NLO-Aktivitäten (NLO = nichtlinear optisch) monomerer metall-organischer Komplexe in Lösung zeigt eine Reihe von Alkinyl(triphenylphosphoran)gold-Komplexen (schematische Darstellung rechts). In Studien zur Struktur/Wirkungs-Beziehung wurde der Einfluß von Strukturänderungen im Chromophor auf die NLO-Antwort untersucht.



I. R. Whittall, M. G. Humphrey,*
M. Samoc, B. Luther-Davies 386–388

Molekulare kubische Hyperpolarisierbarkeit von (Triphenylphosphoran)gold-Komplexen mit systematisch variierten, σ -gebundenem Arylalkinyl-Liganden

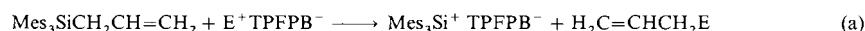
Optische Ausbeuten bis 97% ee wurden bei der Reduktion von Ketonen mit Catecholboran in Anwesenheit eines auf Titan und den neuen optisch aktiven Diolen **1a** oder **1b** basierenden Katalysators erzielt. Von besonderem Interesse sind die hohen Enantiomerenüberschüsse bei der Reduktion linearer, nichtaromatischer Methylketone.



F. Almqvist, L. Torstensson,
A. Gudmundsson, T. Frejd* 388–389

Neue Liganden für die Titan(IV)-induzierte asymmetrische Reduktion von Ketonen mit Catecholboran

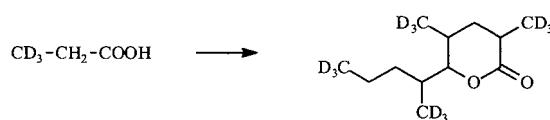
Durch geschickte Wahl der Abgangsgruppe gelang die Synthese des ersten freien Silylium-Ions, Mes_3Si^+ [Gl. (a)]. Charakteristisch für das dreifach koordinierte Si-Zentrum in dem Triarylsilylium-Ion ist das tieffeldverschobene ^{29}Si -NMR-Signal bei $\delta = 225.5$. Dieser Wert ändert sich auch bei Verwendung nucleophilerer aromatischer Lösungsmittel nicht, was darauf hindeutet, daß das Si-Zentrum von den *ortho*-Methylgruppen gut abgeschirmt wird. Mes = 2,4,6-Trimethylphenyl, TPFPB[−] = Tetrakis(pentafluorophenyl)borat.



J. B. Lambert,* Y. Zhao 389–391

Das Trimesitylsilylium-Ion

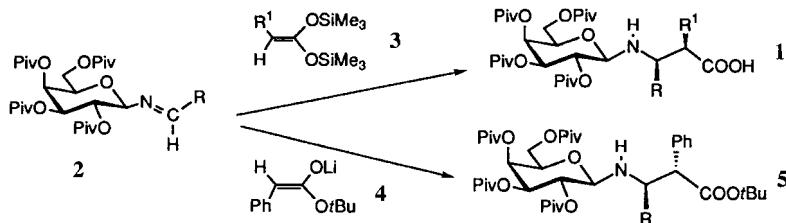
Spurpheromonen auf der Spur: Bei einer Ameisenunterfamilie konnte die Biosynthese von Spurpheromonen aufgeklärt werden. Wurde deuteriertes Acetat oder Propionat verfüttert, konnten durch GC-MS deuterierte Spurpheromone (siehe unten) nachgewiesen werden, die auf dem Lipidstoffwechselweg gebildet wurden.



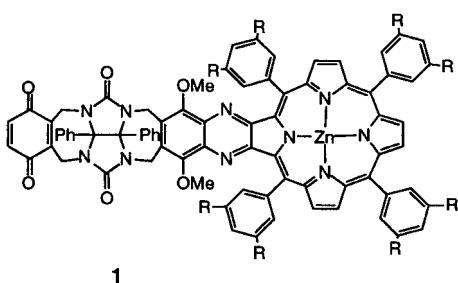
H. J. Bestmann,* E. Übler,
B. Hölldobler 391–394

Erste Untersuchungen zur Biosynthese von Ameisenspurpheromonen

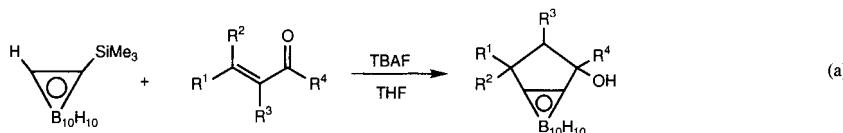
α -Verzweigte β -Aminosäuren 1 mit *erythro*-Konfiguration können durch Umsetzung von O-Pivaloyl-geschützten *N*-Galactosylaldiminen 2 mit prochiralen Bissilyketen-acetalen 3 selektiv und mit hoher asymmetrischer Induktion erhalten werden. Mit dem prochiralen Lithiumesterenolat 4 entstehen dagegen selektiv die *threo*- β -Aminosäurederivate 5.



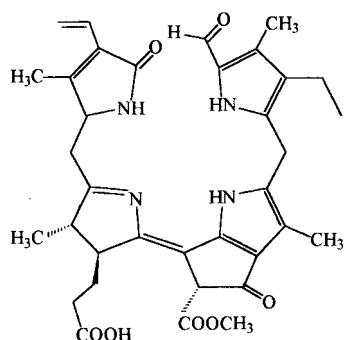
Beschleunigt durch ein aromatisches Gastmoleköl in der Tasche des U-förmigen Wirtes 1 wird der photoinduzierte Elektronentransfer zwischen der Zinkporphyrin- und der Chinoneinheit ($R = t\text{Bu}$). Dieser Beschleunigung liegt eine Elektronenübertragung nicht über kovalente Bindungen, sondern durch den Raum zugrunde. Der Befund erinnert an das Verhalten einiger aromatischer Proteinreste in manchen Photosyntheszentren.



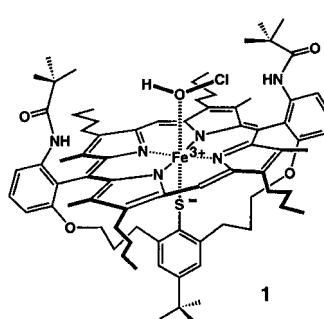
Carboran-anellierte Cyclopentanole liefern die Reaktion zwischen 1,2-Carboranen als dianionischen C_2 -Synthesebausteinen und α,β -ungesättigten Ketonen oder Aldehyden als dikationischen C_3 -Bausteinen [Gl. (a)]. Damit ist eine konzeptionell ungewöhnliche Synthese von fünfgliedrigen Carbocyclen möglich.



Ein biologisches Rätsel war bis vor kurzem der Abbauweg von pflanzlichem Chlorophyll. Durch die Strukturaufklärung eines „fluoreszierenden“ Kataboliten (siehe rechts) aus seneszenten Raps-Kotyledonen wurde ein entscheidender Schritt zur Lösung dieses Rätsels getan. Der Katabolit wurde aus Phäophorbid a mit einem Enzympräparat aus seneszenten Chloroplasten hergestellt.



Das Eisen(III)-porphyrin 1 katalysiert die Chlorierung aktivierter C-H-Bindungen und ist demnach eine Modellverbindung für ein bisher nicht identifiziertes Zwischenprodukt des katalytischen Cyclus des Häm-Thiolut-Proteins Chlorperoxidase. An den Chlorierungen ist vermutlich weder freies HOCl noch Cl^\cdot beteiligt; als Cl^\cdot -Donor wirkt statt dessen das an Fe^{III} gebundene HOCl .



H. Kunz, * A. Burgard,
D. Schanzenbach 394–396

Asymmetrische Mannich-Synthese von β -Aminosäuren mit neuen stereogenen Zentren in α - und β -Position

J. N. H. Reek, A. E. Rowan, R. de Gelder,
P. T. Beurskens, M. J. Crossley,
S. De Feyter, F. de Schryver,
R. J. M. Nolte* 396–399

Untersuchung von Elektronentransferprozessen mit neuartigen, spaltenbildenden Porphyrinen

H. Nakamura, K. Aoyagi,
B. Singaram, J. Cai, H. Nemoto,
Y. Yamamoto* 399–401

Eine neuartige [3+2]-Anellierung eines *ortho*-Carboranyltrimethylsilans an konjugierte Carbonylverbindungen

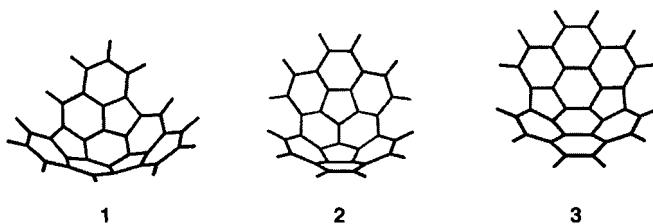
W. Mühlbacher, K.-H. Ongania,
B. Kräutler,* P. Matile,
S. Hörtenssteiner 401–404

Dem Chlorophyllabbau in Pflanzen auf der Spur – Konstitutionsaufklärung eines „fluoreszierenden“ Chlorophyllkataboliten

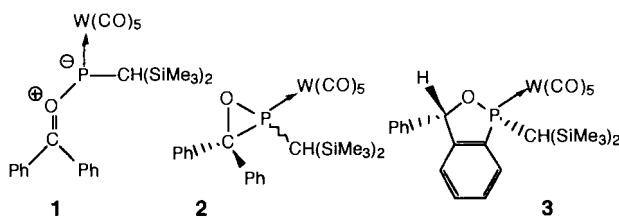
H.-A. Wagenknecht,
W.-D. Woggon* 404–407

Neue Enzymmodelle für die Chlorperoxidase – Synthesen und katalytische Reaktionen

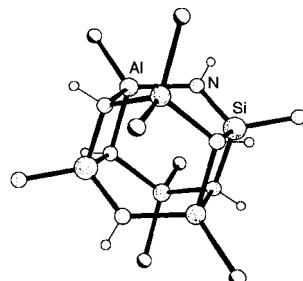
Zwischen den planaren polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen und den sphärischen Buckyballs nehmen die schalenförmigen $C_{30}H_{12}$ -Buckybowls **1**, **2** und **3** eine Mittelstellung ein. Die Flash-Vakuum-Pyrolyse geeigneter aromatischer Edukte führte zur Homolyse von C-Br- und C-C-Bindungen, so daß Radikalzentren an definierten Positionen gebildet wurden; anschließende Cyclisierung lieferte die gewünschten Buckybowls.



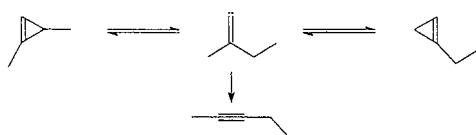
Durch Thermolyse eines $2H$ -Azaphosphiren-Wolframkomplexes in Gegenwart von Benzophenon entsteht der Phosphacarbonyl-Ylid-Komplex **1** als Intermediat, wie die Bildung der Komplexe **2** und **3** nahelegt. Mit Acetophenon und (*E*)-*N*-Methyl-(benzyliden)amin als Ablangreaktanten wird ein acyclisches Umlagerungsprodukt bzw. ein Azaphosphiridin-Wolframkomplex gebildet.



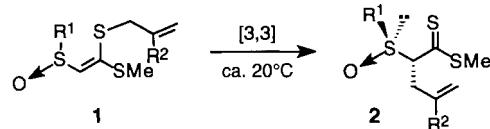
Der Einstieg in die Iminoalumosilicatchemie gelang mit dem Produkt der Reaktion eines löslichen Triaminosilans mit Me_3Al . Die erhaltene Si-Al-NH-Verbindung – die erste ihrer Art überhaupt – weist als zentrales Strukturelement einen prismaförmigen Si-Al-NH-Käfig auf (siehe rechts) und ist damit strukturanalог zu bekannten Siloxan-Käfigverbindungen.



Cyclopropene wandeln sich beim Erhitzen ineinander um! Dieser bemerkenswerte Prozeß verläuft über Vinyliden-Zwischenstufen, also ungesättigte Carbene, die auch an der Ringöffnung dieser hochgespannten Kohlenwasserstoffe beteiligt sind (siehe unten).



de-Werte bis zu 98% kennzeichnen die Claisen-Umlagerung der Ketendithioacetale **1**, die eine chirale Sulfinylgruppe enthalten, zu den γ -ungesättigten α -Sulfinylthioestern **2**. Diese ersten [3,3]-Umlagerungen, deren stereochemischer Verlauf durch eine Sulfinylgruppe gesteuert wird, gelingen wegen der milden thermischen Bedingungen (Raumtemperatur) ohne die unerwünschte Eliminierung von Sulfensäuren.



S. Hagen, M. S. Bratcher,
M. S. Erickson, G. Zimmermann,
L. T. Scott* 407–409

Neue Synthesen von drei schalenförmigen aromatischen $C_{30}H_{12}$ -Kohlenwasserstoffen

R. Streubel,* A. Ostrowski,
H. Wilkens, F. Ruthe, J. Jeske,
P. G. Jones 409–413

Überraschende intramolekulare Folgereaktionen intermedierer Phosphacarbonyl-Ylid-Wolframkomplexe

C. Rennekamp, A. Gouzir, A. Klemp,
H. W. Roesky,* C. Brönneke, J. Kärcher,
R. Herbst-Irmer 413–415

Synthese und Struktur der ersten Si-Al-NH-Käfigverbindung aus einem stabilen Triaminosilan und Trimethylaluminium

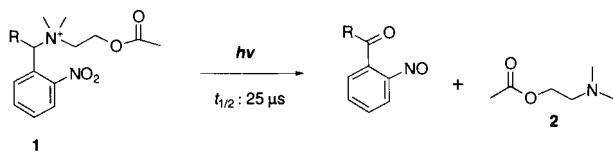
H. Hopf,* W. Graf von der Schulenburg,
R. Walsh* 415–417

Direkte Beobachtung einer nicht entarteten Cyclopropen-Cyclopropen-Isomerisierung

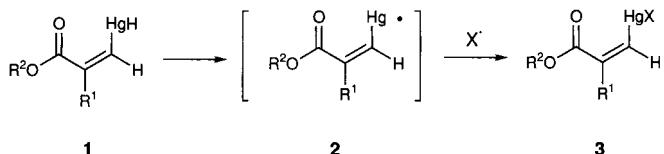
C. Alayrac, C. Fromont, P. Metzner,*
N. T. Anh 418–420

Die erste durch eine Sulfinylgruppe stereochemisch kontrollierte Claisen-Umlagerung – Synthese von α -Sulfinylthioestern

Die schnelle und effiziente photochemische Freisetzung von Noracetylcholin **2**, einem Analogon des Neurotransmitters Acetylcholin, aus der Vorstufe **1** lässt diese Verbindung geeignet erscheinen, in Studien zum Mechanismus der Hydrolyse von Acetylcholin durch Acetylcholin-Esterase verwendet zu werden, z.B. in der zeitaufgelösten Kristallographie. Das Nitrobenzyllderivat **1** weist einen Photoabbau im Mikrosekundenbereich und eine inhibierende Wirkung auf Acetylcholin-Esterase auf.



Immerhin 74 Stunden beträgt die Halbwertszeit des HgH-substituierten *p*-Nitrophe-nylacrylsäureesters **1** ($R^1 = \text{Et}$, $R^2 = p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$) bei 75°C in C_6D_6 . Diese bemerkenswerte Stabilität ist auf die elektronenziehende Wirkung der Acrylsäureestergruppe zurückzuführen, durch die – wie quantenmechanische Rechnungen ergaben – die Hg-H-Bindung gefestigt wird. Ebenso sind die entsprechenden Hg-Radikale **2** hinreichend langlebig, um abgefangen werden zu können (\rightarrow **3**; $X = \text{Cl}$, Br).



L. Peng, J. Wirz,
M. Goeldner* 420–422

Synthese und Charakterisierung photolabiler Verbindungen, die Noracetylcholin innerhalb von Mikrosekunden freisetzen

E. Nakamura,* Y. Yu, S. Mori,
S. Yamago 422–425

Ungewöhnlich stabile Organoquecksilberhydride und -radikale

* Korrespondenzautor

BÜCHER

Stereochemistry of Coordination Compounds · A. von Zelewsky

R. Krämer 427

Carbohydrate Building Blocks · M. Bols

A. Kirschning 427

Moderne Methoden in der Spektroskopie · J. M. Hollas

B. Dick 428

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

SERVICE

- Neue Produkte A17
- Wer? Was? Wo? A21
- Stichwortregister 430
- Autorenregister und Konkordanz 431
- Vorschau 432

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