

ANGEWANDTE CHEMIE

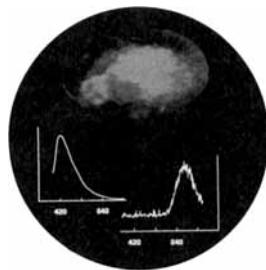
Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

1997
109/11

Seite 1179–1278

TITELBILD

Das **Titelbild** zeigt die intensive gelbe Lumineszenz, die auftritt, sobald Kristalle des dreikernigen Gold(1)-Komplexes $[Au_3(CH_3N=COCH_3)_3]$ mit einem Tropfen Lösungsmittel in Berührung kommen. Voraussetzung ist allerdings, daß die Kristalle zuvor energiearmem UV-Licht ausgesetzt waren. Zum ersten Mal trat diese Lumineszenz völlig überraschend bei der Synthese des Komplexes auf, als man die entstandenen Kristalle abfiltrieren und waschen wollte. Die beiden Emissionsspektren belegen eindeutig, daß die gelbe Lumineszenz (unteres rechtes Spektrum) nicht von der gelösten Spezies (oberes linkes Spektrum) herrühren kann. Einen Versuch, dieses Phänomen zu erklären, enthält die Arbeit von A. L. Balch et al. auf den Seiten 1227 ff.



AUFSÄTZE

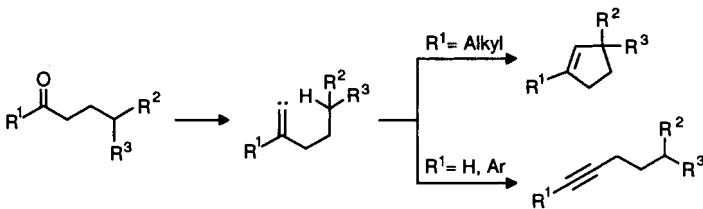
Inhalt

Durch den Einbau von Redoxmetallen in das Gerüst von Zeolithen und verwandten Molekularsieben wird deren Anwendungsbreite in der organischen Synthese wesentlich erweitert. Die enorme Strukturvielfalt, einschließlich der Variation des Redoxmetalls und der Größe sowie der Polarität der Mikroporen, eröffnet die Möglichkeit, Katalysatoren für Oxidationen in flüssiger Phase unter milden Bedingungen mit O_2 , H_2O_2 und RO_2H als Oxidationsmittel maßzuschneidern. Welche Überlegungen beim Design oder bei der Wahl eines Oxidationskatalysators auf der Grundlage von Molekularsieben angestellt werden müssen, kann anhand der zahlreichen bekannten und zum Teil bereits industriell genutzten Beispiele für die Oxidation von synthetisch interessanten Verbindungen (Alkenen, Alkoholen, Aldehyden, Aminen, Arenen) sowie für die unterschiedlichen Methoden zur Herstellung von Redox-Molekularsieben (Einbau des Redoxmetalls durch Ionenaustausch, durch Substitution von Gerüstatomen oder durch Einschluß eines Metallkomplexes) abgeleitet werden.

I. W. C. E. Arends, R. A. Sheldon,*
M. Wallau, U. Schuchardt * .. 1190–1211

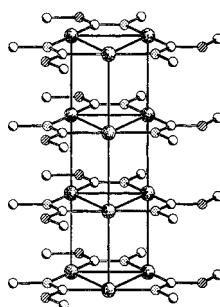
Durch Redox-Molekularsiebe vermittelte oxidative Umwandlungen organischer Verbindungen

Vielseitig und effizient ist die Methode, Ketone durch selektive intramolekulare Einschiebung von Alkenyleniden $R_2C=C$: in C-H-Bindungen in Cyclopentene umzuwandeln. Auch die Homologisierung von Aldehyden zu Alkinen gelingt über diese Carbene (siehe unten).



HIGHLIGHTS

Als **photochemische Schalter, Energiespeicher oder chemische Sensoren** können lumineszente Goldkomplexe möglicherweise bald eingesetzt werden. Grundlage für diese Erwartungen ist die spektakuläre Entdeckung von Balch et al., die bei der Herstellung einer dreikernigen Goldverbindung (Komplex im Kristall, siehe rechts) beobachteten, daß diese beim Auflösen in einem organischen Lösungsmittel nach Bestrahlung mit UV-Licht intensiv leuchtet (*Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1227).



Toleranz gegen Basen und Übergangsmetallkomplexe bei erhöhter Temperatur zeichnen einige Enzyme aus – Bedingungen also, bei denen, wie Williams et al. und Bäckvall et al. zeigen konnten, sekundäre Alkohole durch Oppenauer-Oxidation/Meerwein-Ponndorf-Reduktion racemisiert werden können. Dies ermöglicht dynamische kinetische Racematspaltungen von Alkoholen durch enzymkatalysierte Acylierung.

W. Kirmse* 1212–1218

Alkenylenide in der organischen Synthese

L. H. Gade* 1219–1221

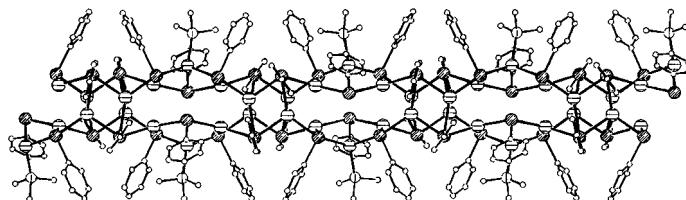
„Hyt was of Gold, and Shon so Bryghte...“: lumineszente Gold(1)-Verbindungen

R. Stürmer* 1221–1222

Enzyme und Übergangsmetallkomplexe Hand in Hand – ein neuer Ansatz zur dynamischen kinetischen Racematspaltung

ZUSCHRIFTEN

In Gegenwart **tertiärer Phosphane** reagiert AgCl mit $\text{Te}(\text{Ph})\text{SiMe}_3$ unter Bildung polynuklearer Silbertellurolatkomplexe. Im Falle von PMe_3 entsteht die polymere Verbindung $[\text{Ag}_{10}(\mu_3\text{-TePh})_{10}(\text{PMe}_3)_2]_\infty$ (Struktur siehe unten), in der die TePh-Liganden sowohl intra- als auch intermolekular verbrücken.



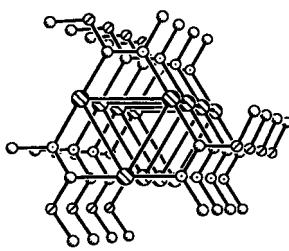
Intensiv gelb ist die Lumineszenz, die durch die Zugabe eines Tropfens Lösungsmittel zu farblosen Kristallen von $[\text{Au}_3(\text{CH}_3\text{N}=\text{COCH}_3)_3]$ ausgelöst wird, wenn diese vorher mit Licht aus dem nahen UV-Bereich bestrahlt wurden. Die trigonal-prismatische Stapelung der Moleküle des dreieckigen Clusters im Kristall (siehe rechts) gibt Hinweise auf eine mögliche Erklärung für die Lumineszenz.

J. F. Corrigan, D. Fenske,*
W. P. Power 1224–1227

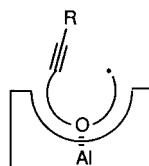
Vielkernige Silbertellurolatkomplexe: von isolierten Clustereinheiten zu ausgedehnten, vielkernigen Ketten

J. C. Vickery, M. M. Olmstead,
E. Y. Fung, A. L. Balch* 1227–1229

Solvensesstimulierte Lumineszenz eines supramolekular assozierten dreikernigen Gold(1)-Komplexes mit starken intermolekularen Au-Au-Wechselwirkungen



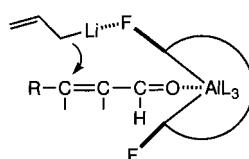
Der schalenförmige Reaktionsraum, den die Lewis-Säure Aluminium-tris(2,6-diphenylphenolat) erzeugt, erwies sich als wirksames Templat bei intramolekularen radikalischen Cyclisierungen. Mit ihr ließen sich der Verlauf und die Stereoselektivität der radikalischen Cyclisierung verändern. Eine schematische Darstellung des Übergangszustands der templatgestützten Reaktion ist rechts gezeigt.



- T. Ooi, Y. Hokke,
K. Maruoka* 1230–1231

Außergewöhnlicher Templateffekt eines Lewis-sauren Rezeptors bei einer intramolekularen radikalischen Cyclisierung

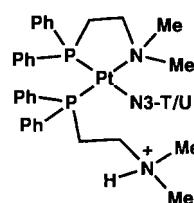
Endlich möglich: Die 1,4-Allylierung von α,β -ungesättigten Aldehyden mit Selektivitäten bis 95:5 und Ausbeuten von 83% gelang nun dank des Lewis-sauren Rezeptors *p*-F-ATPH ($L = 2,6-(p\text{-FC}_6\text{H}_4)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}^-$). Dieser verfügt zusätzlich zur Koordinationsstelle für den Aldehyd auch über eine geeignete Koordinationsstelle für das reaktive Nucleophil, wie rechts schematisch wiedergegeben ist.



- T. Ooi, Y. Kondo,
K. Maruoka* 1231–1233

Konjugierte Allylierung α,β -ungesättigter Aldehyde mit dem neuen „Chemzym“ *p*-F-ATPH

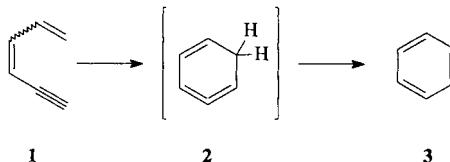
Unter Öffnung des Chelatrings wird cytotoxisches Bis(aminoethylphosphoran)platin(II) schnell an N3 der DNA-Base Thymin (T) und der RNA-Base Uracil (U) bei pH 7 in Gegenwart von Chlorid gebunden (siehe rechts). Es unterscheidet sich damit deutlich von Cisplatin, das unter ähnlichen Bedingungen nur geringfügig von Thymin oder Uracil koordiniert wird, und eröffnet somit eine Möglichkeit, DNA und RNA basenspezifisch anzugreifen.



- N. Margiotta, A. Habtemariam,
P. J. Sadler* 1233–1236

Starkes und schnelles Binden eines Platinkomplexes an Thymin und Uracil unter physiologischen Bedingungen

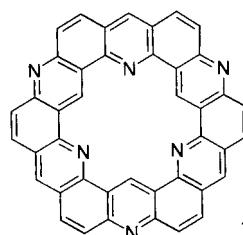
Prototyp einer neuartigen Aromatisierungsreaktion ist die thermische Umlagerung von 1,3-Hexadien-5-in **1** zu Benzol **3** über Isobenzol **2**, ein hochreaktives Isomer von Benzol. Abfangexperimente mit Styrol sowie das Verhalten von Arenen mit **1** als Untereinheit deuten darauf hin, daß diese Isomerisierung auch zur präparativen Herstellung kondensierter Arene und Fullerenfragmente geeignet ist.



- H. Hopf,* H. Berger, G. Zimmermann,*
U. Nüchter, P. G. Jones,
I. Dix 1236–1238

Bildung von Isobenzolen durch thermische Isomerisierung von 1,3-Hexadien-5-in-Derivaten

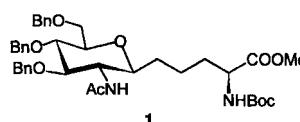
Blau fluoresziert das Hexaazakerulen **1**, das erste vollständig aromatische Heteroanalogon von Kekuléns. Es wurde in vier Stufen ausgehend von Formaldehyd und Proflavin (3,6-Diaminoacridin) synthetisiert. In organischen Lösungsmittel ist **1** nicht, in starken Säuren wie Methansulfonsäure und Trifluoressigsäure – vermutlich infolge Protonierung – geringfügig löslich.



- A. Tatibouët, R. Hancock,
M. Demeunynck,*
J. Lhomme 1238–1239

Synthese von 3,9,15,19,21,23-Hexaazakerulen

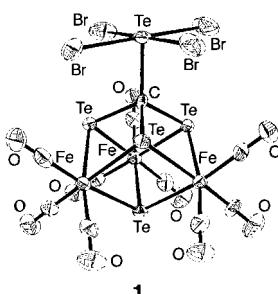
Ein orthogonal geschützter Glycosylinosäure-Baustein für die Synthese von Peptidmimetika ist die neuartige C-glycosyierte Aminosäure **1**, die wegen der ausschließlich Kohlenstoff enthaltenden Kette zwischen Zucker- und Aminosäureeinheit und wegen der C-C-Bindung am anomeren Zentrum eine erhöhte metabolische Stabilität und damit auch eine verbesserte Bioverfügbarkeit aufweist. Sie wurde durch Umsetzung eines Aminosäurealdehyds mit dem Glycosyldianion eines Glucosamins hergestellt.



- F. Burkhardt, M. Hoffmann,
H. Kessler* 1240–1241

Stereoselektive Synthese eines C-glycosidischen Analogons des *N*-Glucoasparagins

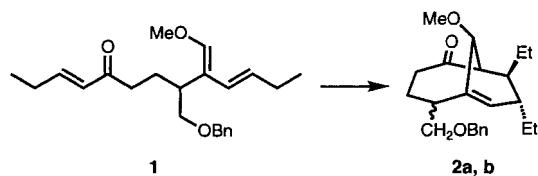
Ein Carbid-Kohlenstoffatom als eine Ecke, das durch Koordination an die Lewis-Säure TeBr_4 stabilisiert ist, kennzeichnet den rechts abgebildeten cubanartigen Cluster **1. Dieser kristallin beliebig lang haltbare Komplex, der nur in DMSO – und dort unter Zersetzung – löslich ist, entsteht als Endprodukt bei der Reaktion von $[\text{Te}_2\text{Fe}_3(\text{CO})_9]$ mit CBr_4 .**



J. R. Eveland,
K. H. Whitmire* 1241–1242

Synthese und Charakterisierung des Cubanoclusters $[\text{Fe}_3(\text{CO})_9\text{Te}_4(\mu_3-\text{CTeBr}_4)]$ mit einer Carbid-Ecke und einer ungewöhnlichen tetraedrischen CTe_4 -Einheit

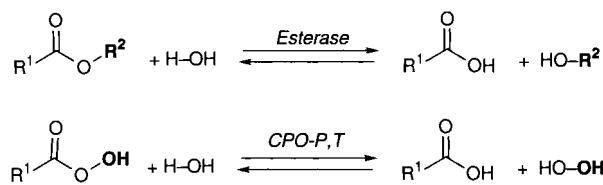
Neue Leitstrukturen mit vielversprechender biologischer Aktivität sind CP-225,917 und CP-263,114. Eine auf einer intramolekularen Diels-Alder-Reaktion beruhende Strategie zur Totalsynthese dieser Verbindungen wird exemplarisch anhand der Herstellung des racemischen Bicyclo[4.3.1]dec-1(9),4-diens **2a,b** aus dem Trien **1** beschrieben.



K. C. Nicolaou,* M. W. Härtter,
L. Boulton, B. Jandelet 1243–1245

Synthese des bicyclischen Gerüstes von CP-225,917 und CP-263,114 durch intramolekulare Diels-Alder-Reaktion

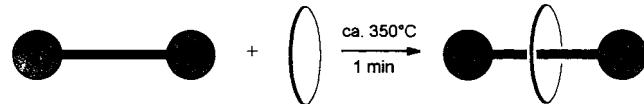
Wie aktiviert der katalytische Apparat einer Hydrolase H_2O_2 für enzymatische Oxidationen? Durch die Bildung von Persäure, wie die hier vorgestellten Untersuchungen mit den metallfreien Haloperoxidasen CPO-P und CPO-T eindeutig ergeben. Die Analogie der beiden Reaktionstypen wird an den Gleichungen unten erkennbar.



M. Picard, J. Gross, E. Lübbert,
S. Tölzer, S. Krauss, K.-H. van Pee,
A. Berkessel* 1245–1248

Metallfreie bakterielle Haloperoxidasen als ungewöhnliche Hydrolasen: Aktivierung von H_2O_2 durch Bildung von Peressigsäure

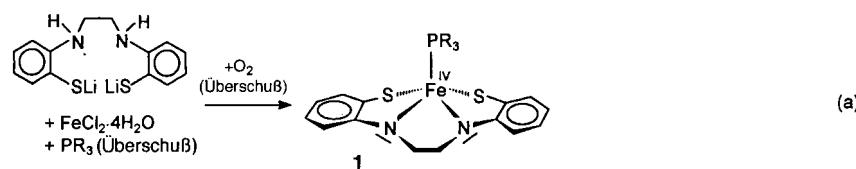
Einfacher und schneller geht es nicht: Rotaxane und Pseudorotaxane wurden durch einminütiges Zusammenschmelzen ihrer Komponenten Rad und Achse synthetisiert. Der Hohlraum des Rads und der Raumbedarf der Stopper wurden dabei so aufeinander abgestimmt, daß ein temperaturgesteuertes „Abfädeln“ in Lösung durchführbar ist.



M. Händel, M. Plevoets, S. Gestermann,
F. Vögtle* 1248–1250

Rotaxansynthese durch kurzes Zusammenschmelzen von Rad und Achse

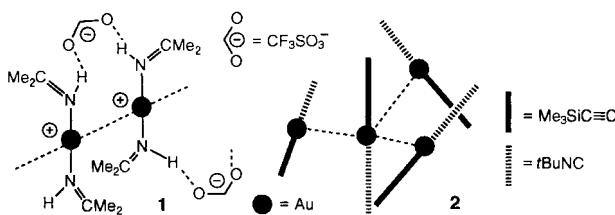
In der einfachen Eintopfreaktion nach Gleichung (a) bilden sich Fe^{IV} -Komplexe mit N/S/P-Koordinationssphäre aus leicht zugänglichen Verbindungen. Spektroskopische Befunde und Strukturdaten belegen den Fe^{IV} -Charakter des Metallzentrums von **1** ($\text{R} = \text{nPr}$), das durch π -Donorbindungen von den freien Elektronenpaaren der Amid- und Thiolatliganden stabilisiert wird. Der L^{4-} -Ligand ist „unschuldig“!



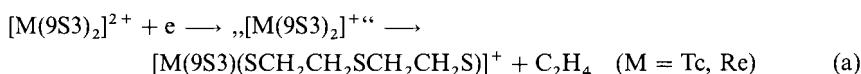
D. Sellmann,* S. Emig, F. W. Heinemann,
F. Knoch 1250–1252

Ein leichter Zugang zu Eisen(IV)-Komplexen mit gemischten N/S/P-Koordinationsphären und „unschuldigen“ Liganden

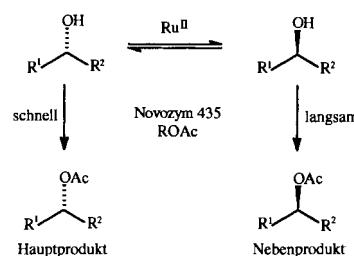
Gleich zwei neue Arten von Gold-Gold-Wechselwirkungen werden hier vorgestellt. In Kristallen von **1** liegen polymere Ketten mit kurzen Kontakt zwischen kationischen Goldzentren vor, in **2** sind drei von vier Goldatomen nahezu trigonal-planar zum vierten angeordnet.



Die Trends der Kohlenstoff-Schwefel-Bindungslängen in Komplexen mit 1,4,7-Triethia-cyclonanon(9S3)-Liganden liefern deutliche Belege dafür, daß die C-S- σ^* -Orbitale Elektronendichte vom Metallzentrum aufnehmen. Mit zunehmender d-Orbitalenergie und -besetzung führt dies schließlich zur Spaltung der C-S-Bindungen in den entsprechenden Re- und Tc-Komplexen, wobei Ethen freigesetzt wird [Gl. (a)].



Ein maßgeschneiderte Acyldonor, ein effizientes Enzym und ein stabiler und zuverlässiger Ruthenium-Katalysator sind die Voraussetzungen für die hier beschriebene effiziente enzymatische Racematspaltung (siehe Formelschema rechts). Mit $\text{R}^1 = \text{Ph}$ und $\text{R}^2 = \text{Me}$ entstand unter vollständigem Umsatz und mit > 99.5% ee das entsprechende Acetat.



J. Vicente,* M.-T. Chicote,*
M.-D. Abrisqueta, R. Guerrero,
P. G. Jones* 1252–1254

Neue Muster bei der aurophilen Selbstorganisation: Synthese und Kristallstruktur von $[\text{Au}(\text{NH}=\text{CMe}_2)_2]\text{CF}_3\text{SO}_3$ und $[\text{Au}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)(\text{CN}t\text{Bu})]$

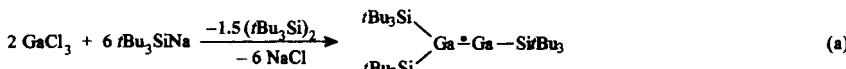
G. E. D. Mullen, M. J. Went, S. Wocadlo,
A. K. Powell, P. J. Blower* ... 1254–1256

Elektronentransfer-induzierte C-S-Bindungsspaltungen in Thioetherrhodium- und -technetiumkomplexen: strukturelle und chemische Belege für π -Rückbindung in C-S- σ^* -Orbitale

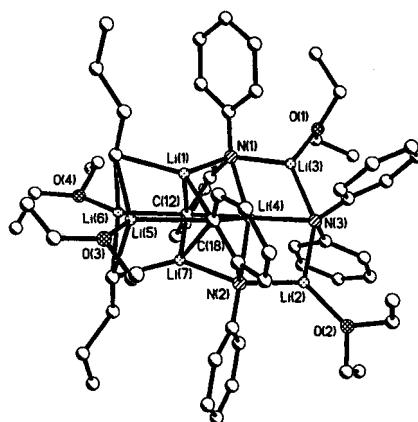
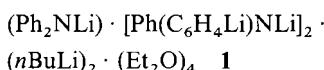
A. L. E. Larsson, B. A. Persson,
J.-E. Bäckvall* 1256–1258

Enzymatische Racematspaltung von Alkoholen gekuppelt mit Ruthenium-katalysierter Racemisierung des Substrat-Alkohols

Schwarzblaues Trisupersilyldigallanyl, ein neues metastabiles anorganisches Radikal, bildet sich aus GaCl_3 mit $t\text{Bu}_3\text{SiNa}$ gemäß Gleichung (a) in Pentan bei Raumtemperatur. Es weist laut Röntgenstrukturanalyse ein planares $\text{Si}_2\text{Ga}^{\text{II}}\text{Ga}^{\text{I}}$ - und ein fast lineares $\text{Ga}^{\text{II}}\text{Ga}^{\text{I}}\text{Si}$ -Gerüst auf, wobei sich das ungepaarte Elektron laut ESR-Spektrum an beiden Ga-Atomen aufhält. Überraschenderweise entsteht aus AlCl_3 und $t\text{Bu}_3\text{SiNa}$ kein Trisupersilyldialanyl analog Gleichung (a) (Al anstelle Ga), sondern rotes Tetrasupersilyldialan ($t\text{Bu}_3\text{Si})_2\text{Al}-\text{Al}(\text{Si}t\text{Bu}_3)_2$.



Was lithiert was? Bei einer Reaktion zwischen Ph_2NH und $n\text{BuLi}$ im Überschuß bildet sich das Aggregat **1** aus $n\text{BuLi}$, monolithiiertem Amin und zweifach lithiierten Amineinheiten. Die Struktur wirft interessante Fragen nach dem Reaktionsmechanismus bei Lithierungen auf.



N. Wiberg,* K. Amelunxen, H. Nöth,

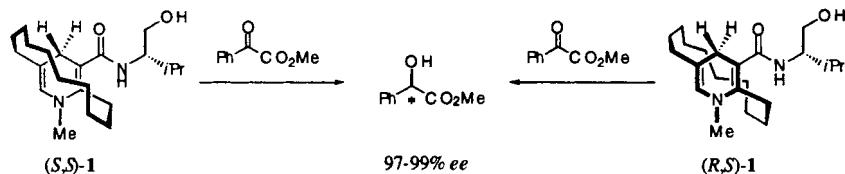
H. Schwenk, W. Kaim, A. Klein,
T. Scheiring 1258–1261

Tris(*tri-tert*-butylsilyl)digallanyl ($t\text{Bu}_3\text{Si})_3\text{Ga}_2$ – ein neuer Verbindungstyp eines schweren Borgruppenelements

R. P. Davies, P. R. Raithby,
R. Snaith* 1261–1263

Lithierung eines einfachen Amins mit n -Butyllithium in großem Überschuß: überraschende Bildung von $(\text{Ph}_2\text{NLi}) \cdot [\text{Ph}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Li})\text{NLi}]_2 \cdot (n\text{BuLi})_2 \cdot (\text{Et}_2\text{O})_4$

Die biomimetische Reduktion von Benzoylformiat zu Mandelat mit ee-Werten > 97% wurde mit den diastereomeren verbrückten NADH-Modellverbindungen (*S,S*)-1 und (*R,S*)-1 erreicht. Die Oligomethylenbrücke verhindert dabei – wie eine „Enzymwand“ – die Annäherung des Substrats von einer Seite des Dihydropyridinrings. Hergestellt wurden die Isomere 1 aus entsprechenden verbrückten Nicotinatvorstufen durch Reaktion von formylsubstituiertem (Vinylimino)phosphoran mit Methylpropiolat.



N. Kanomata,* T. Nakata 1263–1266

Hochenantioselektive Reduktion mit neuartigen verbrückten NADH-Modellverbindungen

* Korrespondenzautor

BÜCHER

Fundamental Toxicology for Chemists · J. H. Duffus, H. G. J. Worth

Wirkstoffdesign · H.-J. Böhm, G. Klebe, H. Kubinyi

Crop Protection Agents from Nature. Natural Products and Analogues · L. G. Copping

Catalytic RNA · F. Eckstein, D. M. J. Lilley

Deciphering the Chemical Code · N. D. Epiotis

Combinatorial Peptide and Nonpeptide Libraries. A Handbook · G. Jung

The Chemistry of C-Glycosides · D. E. Levy, C. Tang

The Chemistry of Paper · J. C. Roberts

Metallorganische Chemie. Selektive Synthesen mit metallorganischen Verbindungen · N. Krause

J. Döhmer, D. Lenoir 1267

B. Kutscher, E.-E. Polymeropoulos .. 1267

K. Naumann 1268

A. Jäschke 1270

W. Koch 1271

J. T. M. Linders, H. C. J. Ottenheijm, C. J. van Staveren 1272

G. Lemanski 1273

R. Dylllick-Brenzinger 1273

E. P. Kündig, J. Lacour 1274

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

SERVICE

- Neue Produkte A-85
- Stellenanzeige A-86
- Stichwortregister 1276
- Autorenregister und Konkordanz 1277
- Vorschau 1278

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