

ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

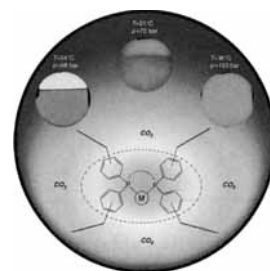
1997
109/15

Seite 1625–1736

TITELBILD

Das Titelbild zeigt die intensiv orangefarbene Lösung eines (hier schematisch dargestellten) Phosphan-Rhodium-Katalysators ($M = Rh$) in verdichtetem, reinem CO_2 . Bei $24^\circ C$, also unterhalb der kritischen Temperatur, stehen flüssiges und gasförmiges CO_2 im Phasengleichgewicht, und der Katalysator löst sich in der flüssigen Phase. Am kritischen Punkt ($T = 31^\circ C$) verschwindet der Unterschied zwischen Gas- und flüssiger Phase, und der Katalysator verteilt sich bereits im verdichteten Medium. Jenseits des kritischen Punkts, bei $36^\circ C$ liegt eine homogene, überkritische Phase ($scCO_2$) vor. Die hohe Löslichkeit der Katalysatoren in verdichtetem CO_2 beruht auf den als gewellte Linien dargestellten Seitenketten $F(CF_2)_n(CH_2)_2$, die bei geeignetem Substitutionsmuster am aromatischen Ring die chemischen und katalytischen Eigenschaften des Katalysezenters (gestricheltes Oval) im Vergleich zu denen des unsubstituierten Fragments nicht verändern. Damit steht erstmals das gesamte Potential von Arylphosphorverbindungen als Liganden für die homogene Katalyse in verdichtetem CO_2 als Reaktionsmedium zur Verfügung. Mehr zu diesen Befunden beschreiben W. Leitner et al. auf den Seiten 1699 ff.

Über ähnliche Rhodium- und Iridiumkomplexe, die in der fluorigenen Zwei-Phasen-Katalyse mit $CF_3C_6F_{11}$ als Lösungsmittel eingesetzt werden, berichten I. T. Horváth, J. A. Gladysz et al. auf den Seiten 1682 ff. und 1685 ff.



AUFSÄTZE

Inhalt

Obwohl es eigentlich nicht zu erwarten war, hat sich die Annahme, daß die hochsymmetrische, entropiearme „Fußballform“ von C_{60} spontan im Chaos kondensierenden Kohlenstoffdampfes entsteht, als richtig herausgestellt. Die Tatsache, daß der Kohlenstoffcluster aus 60 Atomen einzigartig chemisch inert ist, wie aus seiner Dominanz im Massenspektrum gefolgert werden mußte, konnte nur mit dieser Annahme erklärt werden. Dies hatte weitere Annahmen zur Folge, von denen sich einige bereits als richtig erwiesen haben, während andere, beispielsweise die Zuordnung der diffusen interstellaren Banden zu C_{60} oder das Auftreten von C_{60} bei der Rußbildung, noch spekulativ sind. Egal wie plausibel diese Spekulationen wirklich sind – sie waren in jedem Fall der Anstoß dazu, daß sich Chemiker mit der Bildung von Fullerenen und anderen Kohlenstoffmorphologien befaßt haben.

R. F. Curl* 1636–1647

Anbruch der Fullerenchemie: Hypothese und Experiment (Nobel-Vortrag)

Zweckfreie Forschung muß auch weiterhin möglich sein! Das ist eine der Folgerungen, die sich aus der Geschichte der Fullerenentdeckung ableiten lassen. Denn die Fragen, auf die zu Beginn Antworten gesucht wurden, waren völlig frei von jeder Zweckorientiertheit und wären deshalb bei einer angewandten Forschung nie gestellt worden. Dies und die Faszination, die von C_{60} und den weiteren Mitgliedern der Fullerenfamilie ausgeht, sind zentrale Elemente dieses Nobel-Vortrages.

Bucky erhält den Nobel-Preis – elf Jahre nach der Entdeckung von C_{60} im Jahre 1985 wird die Erkenntnis mit dem Nobel-Preis gewürdigt, daß Kohlenstoff dieses gekappte ikosaedrische Molekül sowie größere geodätische Käfige von selbst bildet. Erst mit der Ultraschall-Clusterstrahl-Apparatur unter Laserverdampfung wurde die herausragende Bedeutung von C_{60} erkannt. Tatsächlich ist der Entdeckungsprozeß bezüglich der Fullere und der Eigenschaften von Kohlenstoff noch längst nicht abgeschlossen.

H. W. Kroto* 1648–1664

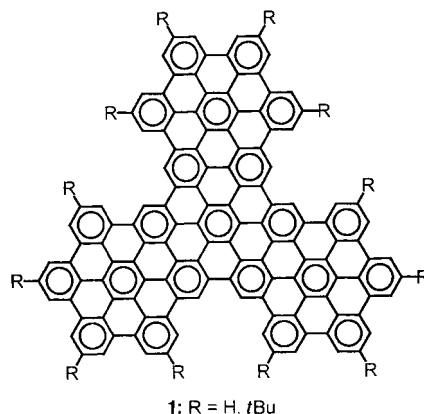
Symmetrie, Weltall, Sterne und C_{60} (Nobel-Vortrag)

R. E. Smalley* 1666–1673

Das Entdecken der Fullere (Nobel Vortrag)

ZUSCHRIFTEN

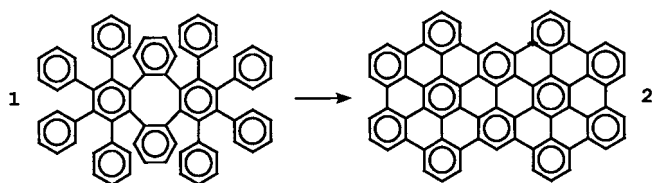
Sehr große planare polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe wie „Supernaphthalin“ und „Supertriphenylen“ **1** werden in einer einfachen Sequenz aus Diels-Alder-Reaktion und Cyclodehydrierung aufgebaut.



V. S. Iyer, M. Wehmeier,
J. D. Brand, M. A. Keegstra,
K. Müllen* 1676–1679

Von Hexa-*peri*-hexabenzocorononen zu „Superacenen“

Quantitativ ablaufende Gerüstumlagerungen bei der intramolekularen Cyclodehydrierung von Oligophenylenen wie **1** führen zu planaren Produkten wie **2**.



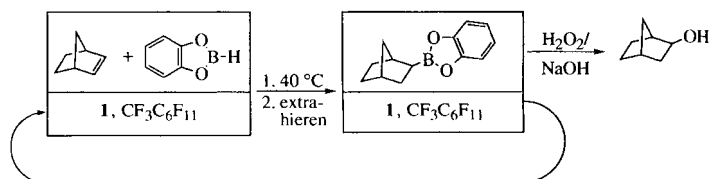
M. Müller, V. S. Iyer, C. Kübel,
V. Enkelmann, K. Müllen* ... 1679–1682

Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe durch Cyclodehydrierung und Gerüstumlagerung von Oligophenylenen

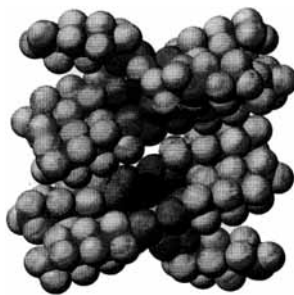
Gleich einem „Teflonfettkügelchen“ ist der Komplex $[RhCl\{P[CH_2CH_2(CF_2)_5CF_3]_3\}]$ **1** in $CF_3C_6F_{11}$ leicht löslich. Er katalysiert eine Vielzahl organischer Umwandlungen, deren Produkte mit organischen Lösungsmitteln extrahiert werden können, wobei die Lösung von **1** wiederverwendet werden kann. Dieses umweltfreundliche Verfahren wurde auf die Hydroborierung angewendet, wobei die bei der üblichen oxidativen Aufarbeitung auftretende Zerstörung des Metallkatalysators unterbleibt. Mit nur 0.01–0.25 Mol-% **1** werden unter milden Bedingungen (25–40 °C, 1–40 h) Umsatzzahlen bis zu 8500 erreicht.

J. J. Juliette, I. T. Horváth,*
J. A. Gladysz* 1682–1684

Übergangsmetallkatalyse in fluorhaltigen Medien: Anwendung eines neuen Immobilisierungsprinzips auf die Rh-katalysierte Hydroborierung



Die am stärksten fluorierte aliphatische Verbindung, die bis heute kristallin erhalten wurde, der Komplex **1**, ist von außergewöhnlichem Interesse hinsichtlich seiner Struktur und unter mechanistischen Aspekten. Vier der Fluoralkylgruppen bilden floßähnliche Bereiche, die Rücken an Rücken so gepackt sind, daß sich die größtmögliche Zahl parallel angeordneter Ketten ergibt (siehe rechts). **1** und CH_3I reagieren in $\text{CF}_3\text{C}_6\text{F}_{11}$ über freie Radikale, – ganz im Unterschied zum polaren Reaktionsweg, den der Vaska-Komplex in organischen Lösungsmitteln einschlägt. Die oxidative Addition von O_2 an **1** ist trotz dessen hoher Löslichkeit in $\text{CF}_3\text{C}_6\text{F}_{11}$ in diesem Lösungsmittel langsamer als in üblichen organischen Solventien.

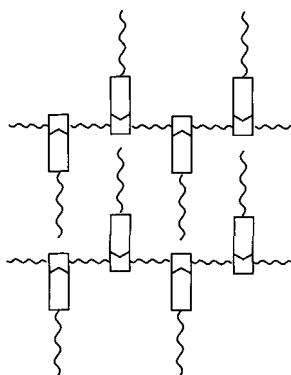


M.-A. Guillevic, A. M. Arif,
I. T. Horváth,*
J. A. Gladysz* 1685–1687

Synthese, Struktur und oxidative Additionen eines fluorhaltigen Analogons des Vaska-Komplexes, *trans*- $[\text{IrCl}(\text{CO})\{\text{P}[\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3]_3\}_2]$ – Reaktivitätsänderung in Fluorkohlenwasserstoffen und Auswirkungen auf die Katalyse

trans- $[\text{IrCl}(\text{CO})\{\text{P}[\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3]_3\}_2]$ **1**

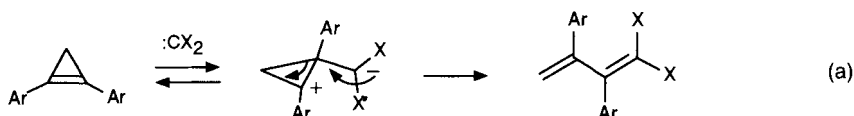
Thermisch sehr stabil (bis 350 °C) ist das supramolekulare mesogene Polyamid, das durch Selbstorganisation bei der Komplexbildung zwischen einem Nylon mit Pyridineinheiten im Rückgrat und einer Phenylbenzoesäure entsteht. Die vermutliche Struktur des wasserstoffbrücken gebundenen Komplexes ist rechts schematisch gezeigt.



T. Kato,* Y. Kubota, T. Uryu,
S. Ujiie 1687–1689

Induzierung und signifikante Stabilisierung einer flüssigkristallinen Phase durch Komplexbildung eines Polymer-Rückgrats, das sich von 2,6-Bis(amino)pyridin ableitet, mit einer Phenylbenzoesäure

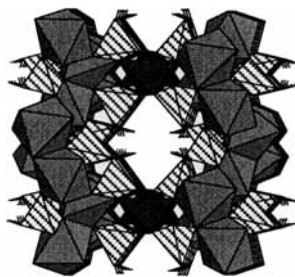
Zwitterionische Spezies sind höchstwahrscheinlich die Intermediate bei der Bildung von 1,1-Dihalogen-2,3-diarylbutadienen durch Addition von Dihalogencarbenen an 1,2-Diarylcyclopropene [Gl. (a)]. Bicyclobutane sind als Intermediate für die Butadienbildung auszuschließen.



J. Weber, U. H. Brinker* 1689–1692

Hinweise auf eine schrittweise Addition von Carbenen an gespannte Doppelbindungen: Reaktionen von Dihalogencarbenen mit Cyclopropenen

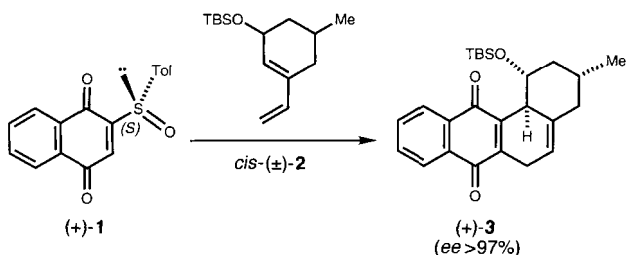
Mit Methylengruppen „beschichtet“ sind die rechteckigen Kanäle in der Titelverbindung. Ihr Gerüst ist aus CoO_6 -Oktaedern und CoO_4 -Tetraedern aufgebaut, die über O-P-O-Bindungen verknüpft sind (Strukturmodell rechts). Die hydrophoben Kanäle bieten sich zur Aufnahme flacher Gastmoleküle an.



D. L. Lohse, S. C. Sevov* 1692–1695

$\text{Co}_2(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{PO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$: ein neuartiges mikroporöses Diphosphonat mit anorganischem Gerüst und kohlenwasserstoffbedeckten, hydrophoben Kanälen

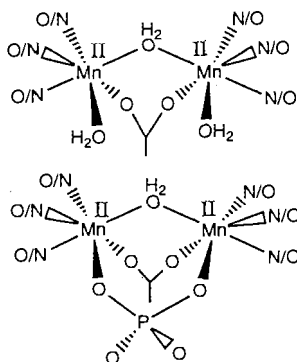
Die Einführung gleich dreier stereogener Zentren im gewinkelten tetracyclischen Gerüst von **3** gelingt im Eintopfverfahren durch die Domino-Reaktion Diels-Alder-Cycloaddition/pyrolytische Sulfoxid-Eliminierung, ausgehend vom enantiomerenreinen Naphthochinon **1** und dem substituierten racemischen Vinylcyclohexen **2**. Der entscheidende Schritt ist eine kinetische Racematspaltung des Diens.



C. Carreño,* A. Urbano,
J. Fischer 1695–1697

Angucyclinone über enantioselective Diels-Alder-Reaktionen zwischen (*S*)-2-(*p*-Tolylsulfanyl)-1,4-naphthochinon und substituierten, racemischen Vinylcyclohexenen

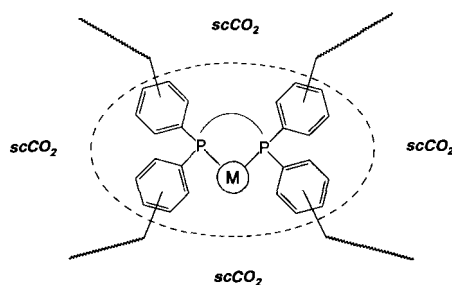
Eine **Aquabrücke** liegt nach Magnetisierungsstudien in der aktiven und in der phosphatgebundenen reduzierten Form von manganhaltigen Katalasen vor. Aus weiteren Beobachtungen geht hervor, daß der Phosphatrest wohl eine zweite Brücke bildet, was darauf schließen läßt, daß zwei *syn*-ständige Koordinationsstellen des aktiven Dimanganzentrums durch leicht austauschbare Liganden – Wassermoleküle – besetzt sind. Rechts sind die entsprechenden Strukturvorschläge gezeigt.



L. Jacquamet, I. Michaud-Soret,
N. Debaecker-Petit, V. V. Barynin,
J.-L. Zimmermann,
J.-M. Latour* 1697–1699

Magnetisierungsstudien zur strukturellen Charakterisierung der reduzierten aktiven Form der Katalase von *Thermus thermophilus*

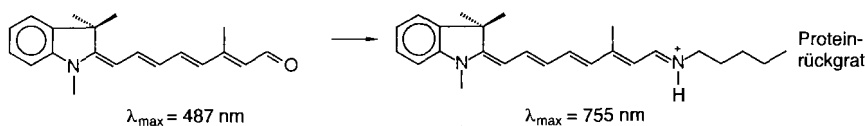
Die **Löslichkeit von Komplexen ist mit entscheidend** für ihren Einsatz als homogene Katalysatoren in überkritischem Kohlendioxid ($scCO_2$). Komplexe mit perfluoralkylsubstituierten Arylphosphan-Liganden (siehe Darstellung rechts), die sich durch eine einfache und vielseitige Synthesemethode herstellen lassen, sind – anders als die unsubstituierten Stammverbindungen – in $scCO_2$ sehr gut löslich.



S. Kainz, D. Koch, W. Baumann,
W. Leitner* 1699–1701

Perfluoralkylsubstituierte Arylphosphane als Liganden für die homogene Katalyse in überkritischem Kohlendioxid

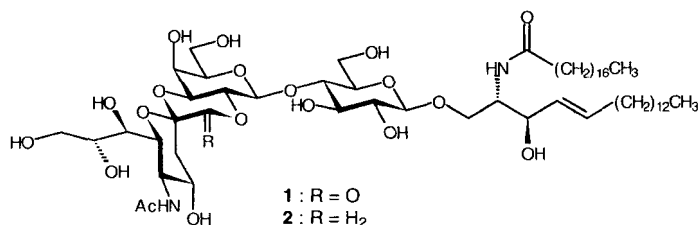
Extrem langwellig absorbierende Derivate des halobakteriellen Membranproteins Bacteriorhodopsin ($\lambda_{\max} = 570 \text{ nm}$) bilden sich bei Bindung von Merocyaninen des unten gezeigten Typs in der Proteinbindungstasche. Bei kovalenter Verknüpfung mit dem Protein (durch Bildung einer protonierten Schiff-Base) gehen diese Verbindungen in Hemicyanine über, in denen die positive Ladung der Schiff-Base über das gesamte π -System des Chromophors verteilt wird.



D. Hoischen, S. Steinmüller,
W. Gärtner,* V. Buß,*
H.-D. Martin* 1702–1704

Merocyanine als extrem bathochrom absorbierende Chromophore im halobakteriellen Membranprotein Bacteriorhodopsin

Die **Chemotherapie maligner Tumore** ist wegen der geringen Selektivität der vorhandenen Cytostatica äußerst problematisch. Mit dem nun synthetisch zugänglichen Ether **2** – dem ersten stabilen Analogon des Lactons **1**, das als tumorassoziiertes Antigen identifiziert wurde – eröffnet sich die Möglichkeit einer aktiven Immunisierung gegen Krebs.

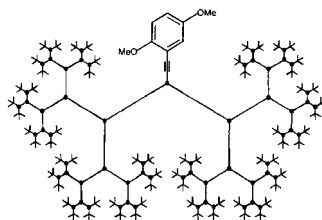


L. F. Tietze,* H. Keim 1704–1706

Synthese eines neuartigen stabilen GM_3 -Lacton-Analogons als Hapten für eine mögliche Immunisierung gegen Krebs

Die Größe und die Form der Moleküle

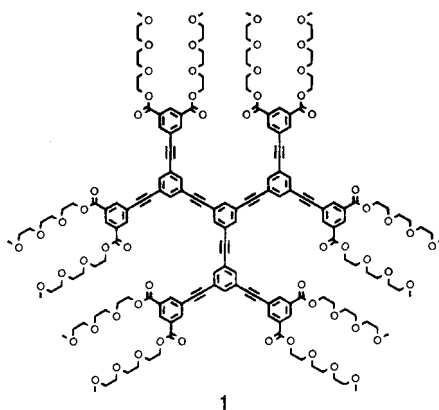
des Kohlenwasserstoff-Lösungsmittels beeinflussen maßgeblich das Ausmaß der anomalen Verschiebung des Charge-Transfer(CT)-Fluoreszenzmaximums eines Dendrimers höherer Generation (das rechts schematisch dargestellt ist). Dessen Moleküle liegen dabei nicht mehr in einer offenen, ausgedehnten Form, sondern kompakt und kugelförmig vor, und in Pentan ist deren Dipolmoment im CT-Zustand größer als in Cyclohexan.



C. Devadoss, P. Bharathi,
J. S. Moore* 1706–1709

Anomale Verschiebung in den Fluoreszenzspektren eines Dendrimers hoher Generation in unpolaren Lösungsmitteln

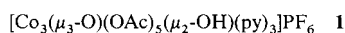
Die Molekülgeometrie spiegelt sich in makroskopischen Ordnungsphänomenen bei einer Serie steifer Phenylacetylen-Dendrimere wie **1**. Diese Verbindungen bilden hexagonale columnare flüssigkristalline Phasen mit schneeflockenartigen Strukturen.



D. J. Pesak, J. S. Moore* 1709–1712

Kolumnare Flüssigkristalle aus formbeständigen, dendritischen Molekülen

Durch Immobilisierung des Cobaltkomplexes 1 in den mit Glycinresten funktionalisierten Kanälen des mesoporösen Silicats MCM 41 entsteht ein effizienter Heterogenkatalysator für die selektive Oxidation von Cyclohexan zu Cyclohexanon mit *tert*-Butylhydroperoxid. Die atomare Struktur der aktiven Zentren während der Katalyse konnte durch In-situ-Röntgenabsorptionsspektroskopie bestimmt werden. Die Befunde sind wichtig für das Design neuer effizienter Oxidationskatalysatoren.



T. Maschmeyer,* R. D. Oldroyd,
G. Sankar, J. M. Thomas,* I. J. Shannon,
J. A. Klepetko, A. F. Masters, J. K. Beattie,
C. R. A. Catlow 1713–1716

Ein Co^{III} -MCM 41-Heterogenkatalysator für die selektive Niedertemperatur-Oxidation von Cyclohexan zu Cyclohexanon

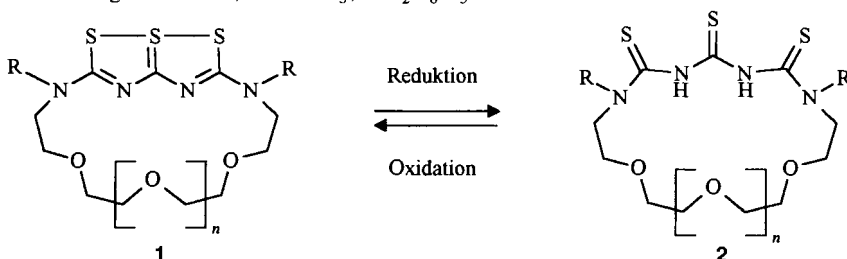
Eindeutig stützen die hier vorgestellten NMR-spektroskopischen Befunde die aus Berechnungen abgeleiteten Aussagen zur Struktur des endohedralen Komplexes aus La und C_{80} . Danach liegt der Komplex $\text{La}_2@C_{80}$ vor, der sich von dem im „leeren“ Zustand instabilsten C_{80} -Isomer – dem I_h -symmetrischen – ableitet, und die beiden Lanthanatome zirkulieren in diesem runden Käfig sogar bei Raumtemperatur (rechts schematisch gezeigt).



T. Akasaka,* S. Nagase,* K. Kobayashi,
M. Wälchli, K. Yamamoto, H. Funasaka,
M. Kako, T. Hoshino,
T. Erata 1716–1719

^{13}C - und ^{139}La -NMR-Untersuchungen an $\text{La}_2@C_{80}$ – der erste Nachweis kreisförmiger Bewegungen von Metallatomen in endohedralen Dimetallofullerenen

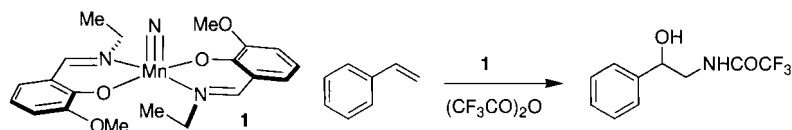
Die Erkennung von Ag^{I} und Hg^{II} zu steuern gelingt mit den Pentaleno-Kronenethern **1** sowohl über die Ringgröße als auch durch das reversible Trithiadiazapentalen-Trithiotriuret-Redoxsystem ($\mathbf{1} \rightleftharpoons \mathbf{2}$). Die Verbindungen entstehen in einer Eintopfreaktion aus Trithiadiazapentalen und Diaminopolyethern unterschiedlicher Kettenlänge. $n = 1-3$, $\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$.



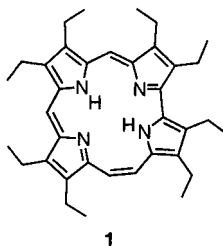
H. Graubau,* F. Tittelbach, G. Lutze,
K. Gloe,* M. Mackrodt, T. Krüger,
N. Krauß, A. Deege,
H. Hinrichs 1719–1722

Kronenether mit Trithiadiazapentalen-Trithiotriuret-Redoxsystem

Für die Aminohydroxylierung von Alkenen und damit als stickstoffübertragende Reagentien scheinen die neuartigen $\text{Mn}\equiv\text{N}$ -Verbindungen vom Typ **1** gut geeignet zu sein, wie anhand der Reaktion mit Styrol gezeigt werden konnte. Die Nitridomangan(V)-Komplexe **1**, die Schiff-Basen als Liganden enthalten, wurden aus den entsprechenden Mn^{III} -Vorstufen durch eine neue, milde Oxidation hergestellt.



Als Komplexbildner und Photosensibilisator vielversprechend ist Hemiporphycen, das – nach Porphycen und Corrphycen – dritte Porphyrinisomer mit einer N_4 -Koordinationsstelle. Das stabile Octaethylderivat **1** von Hemiporphycen wird durch eine mit „reduktiver C-C-Spaltung“ verknüpften McMurry-Reaktion eines Bis(tetrapyrroldialdehyds) erhalten und hat ein planares Ringgerüst. Metallkomplexe von Hemiporphycen weisen in Gegenwart eines axialen Liganden „metallzentrierte Chiralität“ auf.



J. Du Bois, C. S. Tomooka, J. Hong,
E. M. Carreira,* M. W. Day ... 1722–1724

Synthese und Struktur neuartiger Mn^{III} - und Mn^{V} -Komplexe; eine milde Methode zur Bildung von $\text{Mn}\equiv\text{N}$ -Bindungen

E. Vogel,* M. Bröring, S. J. Weghorn,
P. Scholz, R. Deponte, J. Lex,
H. Schmickler, K. Schaffner,
S. E. Braslavsky, M. Müller, S. Pörting,
C. Fowler, J. L. Sessler* ... 1725–1728

Octaethylhemiporphycen: Synthese, Molekülstruktur und Photophysik

* Korrespondenzautor

BÜCHER

Lise Meitner: A Life in Physics · R. L. Sime

G. B. Kauffman, L. M. Kauffman ... 1729

Linus Pauling: A Life in Science and Politics · T. Goertzel, B. Goertzel

G. B. Kauffman, L. M. Kauffman ... 1730

Force of Nature: The Life of Linus Pauling · T. Hager

Linus Pauling in His Own Words: Selections from His Writings, Speeches, and Interviews · B. Marinacci

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

SERVICE

● Neue Produkte	A–103
● Stichwortregister und Autorenregister	1734
● Konkordanz	1735
● Vorschau	1736

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