

# ANGEWANDTE CHEMIE

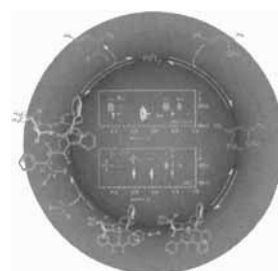
Herausgegeben  
von der Gesellschaft  
Deutscher Chemiker

**1997**  
**109/19**

Seite 2113–2228

## TITELBILD

Das Titelbild zeigt den Mechanismus des Pd-Komplex-katalysierten allylischen Alkylierung mit Phosphanyldihydrooxazol-Liganden. Im Zentrum sind zwei Ausschnitte aus 2D-NMR-Spektren wiedergegeben, die den primären Olefin-Pd<sup>0</sup>-Komplex charakterisieren und die die Kernkonstellation sowie die Konstitution des links gezeigten  $\eta^2$ -Olefin-Pd-Komplexes beweisen (E = CO<sub>2</sub>Me). Näheres zum Mechanismus sowie Details zur NMR-spektroskopischen Strukturbestimmung beschreiben H. Steinhagen, M. Reggelin und G. Helmchen auf den S. 2199 ff.



## AUFSATZ

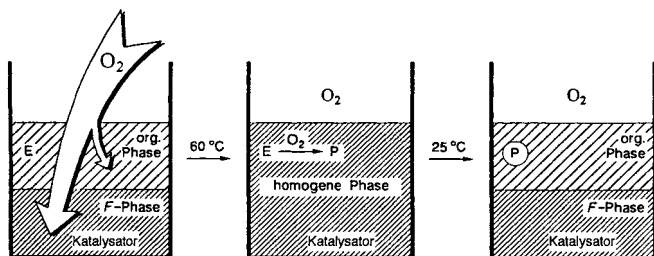
Inhalt

**Maßgeschneiderte Polymere und komplexe niedermolekulare Verbindungen** sind mit den modernen Alkyliden-Ru- und -Mo-Komplexen für die Olefinmetathese zugänglich. Ringschluß- und Ringöffnungsmetathesen, selektive Kreuzkupplungen von Alkenen sowie stereoselektive Olefinmetathesen, die „abfallfrei“ und atomökonomisch verlaufen, sind nur einige der Reaktionen, die ihren Einzug in das Methodenarsenal der Organischen Chemie bereits gehalten haben oder dies bald tun werden. Neue Katalysatorgenerationen machen dieses mehr als 40 Jahre alte Reaktionsprinzip auch für die Zukunft fit.

M. Schuster, S. Blechert\* . . . . 2124–2145

Die Olefinmetathese in der organischen  
Synthese

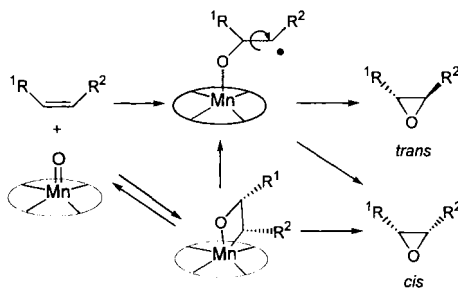
**Ein Gespenst geht um in der Chemie: FBS!** Das Prinzip von Reaktionen in fluorigen Zweiphasensystemen („fluorous biphasic systems“, FBS) ist unten anhand einer Oxidation dargestellt (E = Edukt, P = Produkt). Innerhalb kurzer Zeit ist eine Vielzahl von Publikationen zu dieser neuen Technik erschienen.



B. Cornils\* ..... 2147–2149

Fluorous Biphasic Systems (FBS) – die neue Phasentrenn- und Immobilisieretechnik

**Radikalisch oder über Mangan-oxetane**, das ist die Frage bei der Jacobsen-Katsuki-Epoxidierung (siehe rechts). Neueste Untersuchungen zeigen, daß der Mechanismus der Epoxidierung stark von den Substituenten an der Doppelbindung und den Reaktionsbedingungen abhängt.

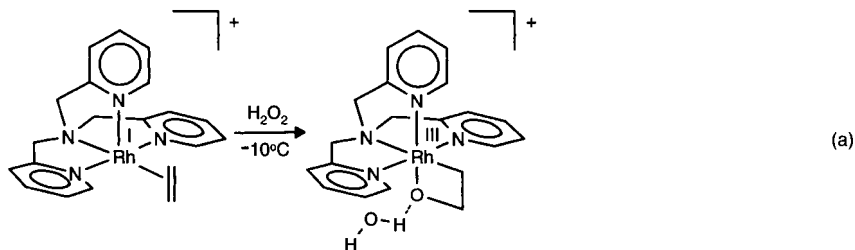


T. Linker\* ..... 2150–2152

Die Kontroverse um den Mechanismus der Jacobsen-Katsuki-Epoxidierung

## ZUSCHRIFTEN

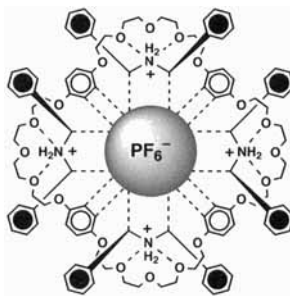
**Stabile unsubstituierte 1,2-Oxarhodacyclobutane** (2-Rhoda-oxetane) liefert die Oxidation von  $[\text{Rh}^{\text{I}}(\text{ethen})\cdot\text{N}_4]^+$ -Komplexen [Gl. (a)]. Die Oxidation entsprechender  $[\text{Rh}^{\text{I}}(\text{cod})\cdot\text{N}_3]^+$ -Komplexe führt zu Oxatetracyclodecanen (cod = (Z,Z)-1,5-Cyclooctadien;  $\text{N}_4$  und  $\text{N}_3$  = vier- bzw. dreizähliger Ligand). Die mechanistisch interessante Bildung dieser Oxarhodacyclobutane trägt zum Verständnis der katalytischen Oxidation von Olefinen mit späten Übergangsmetallen bei.



B. de Bruin, M. J. Boerakker, J. J. J. M. Donners, B. E. C. Christiaans, P. P. J. Schlebos, R. de Gelder, J. M. M. Smits, A. L. Spek, A. W. Gal\* ..... 2154–2157

Oxidation von  $[\text{Rh}^{\text{I}}(\text{olefin})]$ -Fragmenten zu 2-Rhoda(III)-oxetanen

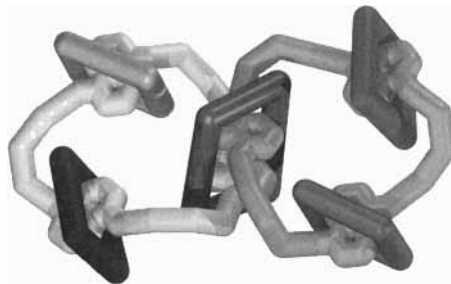
**Vier- und Fünfkomponenten-Pseudorotaxane**, die durch das Einfädeln von Dibenzylammoniumionen in makrocyclische Polyether entstehen, verhalten sich als Anionenrezeptoren. Die Präorganisation der positiv geladenen Erkennungsstellen in diesen Überstrukturen induziert im Festkörper die Komplexbildung eines  $\text{PF}_6^-$ -Anions. Dieses ist im drei-strängigen Vierkomponenten-Pseudorotaxan nur teilweise eingelagert, in der größeren Bindungstasche des viersträngigen Fünfkomponenten-Pseudorotaxans (siehe Bild rechts) hingegen völlig eingehüllt.



M. C. T. Fyfe, P. T. Glink, S. Menzer, J. F. Stoddart,\* A. J. P. White, D. J. Williams ..... 2158–2160

Anionenunterstützte Selbstorganisation

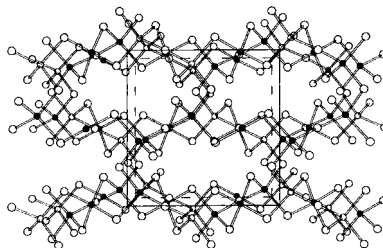
**Zwei große und fünf kleinere Ringe** sind im rechts schematisch abgebildeten [7]Catenan miteinander verkettet. In ihm werden alle vorhandenen  $\pi$ -Donor- und  $\pi$ -Acceptor-Einheiten genutzt. Erst die Anwendung hohen Drucks (12 kbar) ermöglichte die effiziente Synthese dieser exotischen supramolekularen Verbindung, deren Struktur im Kristall röntgenographisch aufgeklärt wurde.



D. B. Amabilino, P. R. Ashton,  
S. E. Boyd, J. Y. Lee,  
S. Menzer, J. F. Stoddart,\*  
D. J. Williams\* ..... 2160–2162

Selbstorganisation eines verzweigten Heptacatenans in fünf Stufen

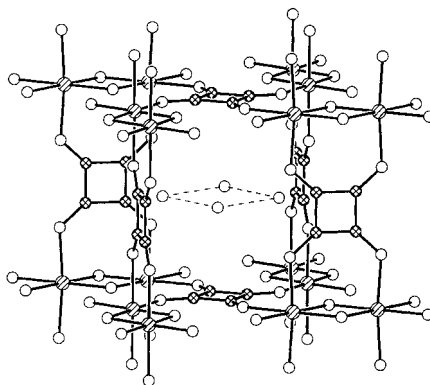
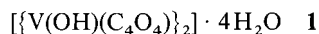
**Die ersten nichtoxidischen, direkten Zeolithanaloga** sind Festkörper mit der Anionenteilstruktur  $[\text{Cu}_n\text{Zn}_{6-n}\text{Cl}_{12}]^{n-}$  (Gegenionen: Ammonium). Diese zeigen einige strukturelle Besonderheiten. So hat z. B.  $[\text{H}_2\text{NMe}_2]_n[\text{Cu}_n\text{Zn}_{6-n}\text{Cl}_{12}]$  ( $n = 2$ ) eine neuartige dreidimensionale Kanalstruktur mit Achterring-Kanälen (Bild rechts). Die kontrollierte Zugabe von Methanol oder Wasser führt zur Bildung kolloidaler Partikel, die als Intermediate bei der Entstehung offener Gerüststrukturen angesehen werden.



J. D. Martin,\*  
K. B. Greenwood ..... 2162–2166

„Halogenzeotype“: eine neue Generation von Zeolith-artigen Materialien

**Quadratische Fenster und Kanäle** sind die charakteristischen Struktur-motive der Titelverbindungen. Verbindung **1** (siehe rechts) weist große Hohlräume an den Kreuzungen der Kanäle auf, in denen ungewöhnliche Cluster aus vier Wassermolekülen enthalten sind. Diese Wassertetramere sind über Wasserstoffbrückenbindungen zu Schichten vernetzt.



K.-J. Lin,\* K.-H. Lii ..... 2166–2167

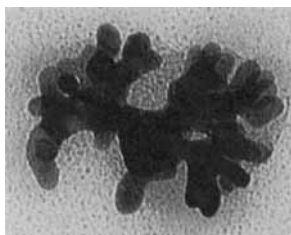
Zweikernige Vanadium(III)-Quadratate mit Schicht- und Gerüststrukturen: Hydrothermalsynthese und Strukturen von  $[\{\text{V}(\text{OH})(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})\}_2]$  und  $[\{\text{V}(\text{OH})(\text{C}_4\text{O}_4)\}_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

**Chemische Bindungen in stark fluxionalen Molekülen** – kann man diese Betrachtungsweise aufrechterhalten? Ergebnisse vollständig quantenmechanischer Rechnungen zusammen mit einer neuartigen Analyse der Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF) liefern am Beispiel des protonierten Methans  $\text{CH}_5^+$  eine positive Antwort auf diese Frage. Das Konzept der Dreizentren-Zweielektronen-Bindung wird von diesem Modell eindrucksvoll gestützt.

D. Marx,\* A. Savin ..... 2168–2170

Topologische Bifurkationsanalyse: Elektronenstruktur von  $\text{CH}_5^+$

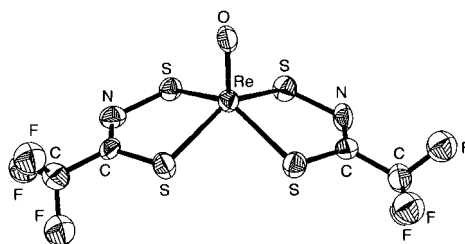
**Nuggets und Netze** entstehen durch Reduktion von Goldsalzen unter verschiedenen Reaktionsbedingungen in nanometergroßen Gelteilchen (siehe Bild rechts). Diese Mikrogele bilden infolge ihrer Struktur und damit verbundenen Elastizität ein lokales Reaktionsmilieu, das wie bei der Biomineralisation die Entstehung von geordneten Nanostrukturen steuert. Größen- und Formkontrolle sind also nicht auf lebende Organismen beschränkt, sondern auch in synthetischen kolloidchemischen Systemen möglich.



M. Antonietti,\* F. Gröhn, J. Hartmann,  
L. Bronstein ..... 2170–2173

Ungewöhnliche Formen von Edelmetallkolloiden durch Synthese in Mikrogele-Nanoreaktoren

**In Gegenwart von oxidantien** wie Aminoxiden addieren Nitrile an  $[\text{ReS}_4]^-$ -Ionen unter Bildung von bicyclischen Addukten (Struktur des  $\text{CF}_3\text{CN}$ -Addukts rechts). Diese Reaktion liefert ein neues Modell für die Aktivierung von ungesättigten Stickstoffverbindungen durch Metallsulfide, die als Katalysatoren für Hydrierungen solcher Substrate bekannt sind.



J. T. Goodman,  
T. B. Rauchfuss\* ..... 2173–2175

Addition von Nitrilen an Metallsulfide: mögliche Informationen über metallsulfidkatalysierte Hydrierungen von Nitrilen und Distickstoff

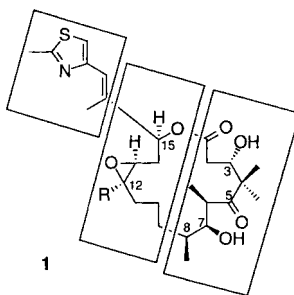
**Rinderserumalbumin und Hühnerei-Lysozym** konnten als prototypische Proteine nach dem unten angegebenen Schema spezifisch in zwei Bruchstücke gespalten werden. Als Sonde wurde ein Pyren-L-Phenylalanin-Konjugat verwendet (schematisch über dem ersten Pfeil gezeigt), das ortsspezifisch an die Proteine bindet und in Gegenwart einer  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Verbindung bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht die Spaltung bewirkt.



C. V. Kumar,\*  
A. Buranaprapuk ..... 2175–2177

Ortsspezifische photochemische Spaltung von Proteinen mit einem Pyren-L-Phenylalanin-Konjugat

**Geringfügig überlegen** ist Epothilon B 1 ( $\text{R} = \text{Me}$ ) gegenüber Paclitaxel (Taxol) im Hinblick auf die Antitumoraktivität. Dies geht aus In-vivo-Untersuchungen mit Tumormodellen in der Maus hervor. Sehr empfindlich gegenüber Strukturänderungen ist bei den Epothilonen der „Acylsektor“ C1–C8. Die anderen beiden Sektoren (siehe rechts) können in Grenzen variiert werden, allerdings wurde dabei bisher noch keine deutlich antitumoreffektivere Verbindung identifiziert.



D.-S. Su, A. Balog, D. Meng,  
P. Bertinato, S. J. Danishefsky,\*  
Y.-H. Zheng, T.-C. Chou, L. He,  
S. B. Horwitz ..... 2178–2181

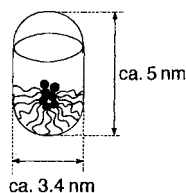
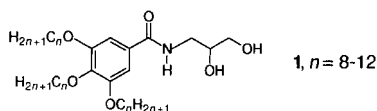
Struktur-Wirkungs-Beziehungen der Epothilone und erster In-vivo-Vergleich mit Paclitaxel

**Eine Bibliothek von Epothilon-A und -B-Analoga**, die durch kombinatorische Festphasensynthese mit SMART-Mikroreaktoren sowie durch konventionelle Chemie in Lösung hergestellt wurde, wurde in zwei unterschiedlichen Tubulin-Bindungs-Assays untersucht. Ausgewählte Verbindungen wurden darüber hinaus hinsichtlich ihrer Cytotoxizität gegen mehrere Krebszelllinien, einschließlich taxolresistenter, bewertet. Daraus wurden wichtige Struktur-Wirkungs-Beziehungen gewonnen, die den Weg für weitere Entdeckungen und Entwicklungen auf dem Gebiet der Krebsforschung ebnen werden.

K. C. Nicolaou,\* D. Vourloumis, T. Li,  
J. Pastor, N. Winssinger, Y. He,  
S. Ninkovic, F. Sarabia, H. Vallberg,  
F. Roschangar, N. P. King,  
M. R. V. Finlay, P. Giannakakou,  
P. Verdier-Pinard, E. Hamel .. 2181–2187

Gezielt entworfene Epothilone: kombinatorische Synthese, Induktion der Tubulin-Polymerisation und cytotoxische Wirkung gegen taxolresistente Tumorzellen

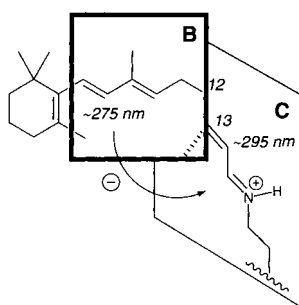
**Inverse Micellen und das Fehlen von Lösungsmittelmolekülen** kennzeichnen die thermotropen kubischen Mesophasen, die dreikettige *N*-(Dihydroxypropyl)benzamide des Typs 1 bilden. Aus röntgenographischen Befunden wird eine Micellform, wie sie rechts gezeigt ist, mit 44 Molekülen als Bausteinen abgeleitet.



K. Borisch, S. Diele, P. Göring, H. Kresse,  
C. Tschierske\* ..... 2188–2190

Design thermotroper Flüssigkristalle mit micellar kubischen Mesophasen: amphiphile *N*-(2,3-Dihydroxypropyl)benzamide

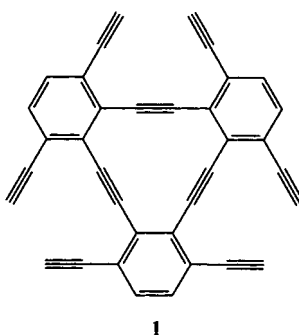
**Einsichten in den Sehtransduktionsprozeß:** Entscheidend für das Verständnis des Sehtransduktionsprozesses auf molekularer Ebene sind genaue Informationen über die Struktur des Retinalchromophors im Rhodopsin. Die Excitontkopplungs-Circular-dichroismus(CD)-Spektren von opsingebundenen 11,12-Dihydroretinalen zeigen negative Bandenpaare („Couplets“) mit Nulldurchgang und belegen damit, daß die Ebenen B und C wie rechts gezeigt um die C12-C13-Bindung gegeneinander gekippt sind.



Q. Tan, J. Lou, B. Borhan,  
E. Karnaukhova, N. Berova,  
K. Nakanishi\* ..... 2190–2194

Absoluter Drehsinn der Verdrillung um die C12-C13-Bindung des Retinalchromophors von Rinderrhodopsin – Excitontkopplungs-CD-Spektren von 11,12-Dihydroretinalanaloga

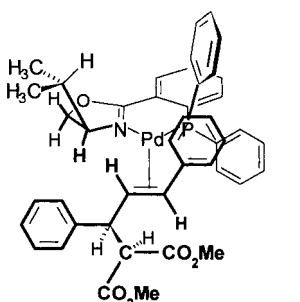
**Die größte Untereinheit des Kohlenstoffallotrops „Graphin“** und eine mögliche Vorstufe zum cyclischen [6]Phenylen Anti-Kekulen ist die Titelverbindung **1**. Einfache und zweifache CpCo-katalysierte Cycloisomerisierungen lieferten das entsprechende gewinkelte [3]- bzw. [5]Phenylen, deren spektroskopische Daten auf Superdelokalisierung hinweisen.



C. Eickmeier, H. Junga,  
A. J. Matzger, F. Scherhag, M. Shim,  
K. P. C. Vollhardt\* ..... 2194–2199

5,6,11,12,17,18-Hexadehydro-1,4,7,10,13,16-hexaethinyltribenzo-[a,e,i]cyclododecen: Synthese und CpCo-katalysierte Cycloisomerisierung zu den ersten superdelokalisierten Oligophenylene

**Erstmals nachgewiesen und 2D-NMR-spektroskopisch unter die Lupe genommen** wurde das Intermediat **1** der Pd-katalysierten allylischen Substitution. Die Ergebnisse der Charakterisierung dieses im Katalysezyklus primär gebildeten Pd<sup>0</sup>-Komplexes belegen, daß der Angriff des Nucleophils Malonat an der Doppelbindung des Allylliganden bevorzugt auf der *trans*-Seite bezüglich des P-Atoms stattfindet.



H. Steinhagen, M. Reggelin,\*  
G. Helmchen\* ..... 2199–2202

Pd-Komplex-katalysierte allylische Alkylierung mit Phosphanylaryldihydrooxazol-Liganden: erster Nachweis und NMR-spektroskopische Strukturbestimmung eines primären Olefin-Pd<sup>0</sup>-Komplexes

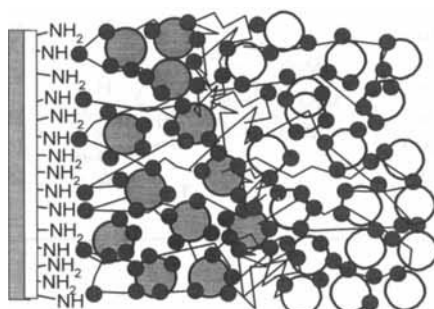
**Die Herstellung von phasenreinem GaN** – grundlegend für die Anwendung in optoelektronischen Bauelementen – wird durch die Existenz zweier Polytypen ( $\alpha$ -GaN hexagonal,  $\beta$ -GaN kubisch, metastabil) erschwert. Wichtig für die Phasentransformation von  $\beta$ - zu  $\alpha$ -GaN sind die Grenzflächenorientierung zwischen der kubischen Matrix und der polytypen hexagonalen Ausscheidung und der Einfluß der besonderen Natur der Grenzfläche auf die Stabilität dieses transformierten Polytyps.



A. Trampert,\* O. Brandt,  
K. H. Ploog ..... 2202–2204

Phasenumwandlung und Phasenstabilität in epitaktisch gewachsenen  $\beta$ -GaN-Filmen

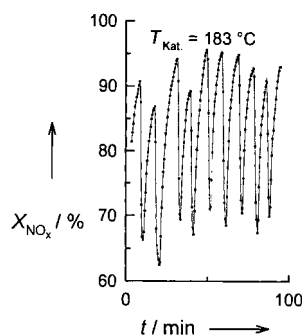
**Ein klettverschlußartiges Verbundsystem**, bei dem Dendrimere als Kletten und ein reaktives Anhydridcopolymer als Wolle fungieren (siehe schematische Darstellung rechts), ist aus kommerziell erhältlichen Reagentien leicht zugänglich. Die 10–50 nm dicken Filme aus alternierenden Schichten der beiden Komponenten wurden auf Glas-, Silicium- und goldbeschichteten Siliciumwafern hergestellt.



Y. Liu, M. L. Bruening,  
D. E. Bergbreiter,\*  
R. M. Crooks\* ..... 2204–2207

Mehrschichtige Dendrimer-Polyanhydrid-Verbundfilme auf Glas-, Silicium- und Goldwafern

**Platin, Vanadium und Wasser sind erforderlich**, damit bei der Reduktion von  $\text{NO}_x$  im Dieselabgas mit Propen an Zeolithen Oszillationen auftreten (Beispiel siehe rechts). Die Ergebnisse erster Experimente mit temperaturprogrammierter Reduktion lassen vermuten, daß die Oszillationen auf Redoxreaktionen beruhen.



Y. Traa, M. Breuninger, B. Burger,  
J. Weitkamp\* ..... 2207–2208

Oszillation der  $\text{NO}_x$ -Konzentration bei der selektiven katalytischen Reduktion von Stickstoffoxiden an platinhaltigen Zeolith-Katalysatoren

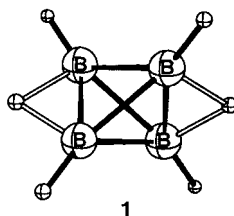
**Sofort nach der Hydrolyse** werden die aus *N*-Acylimiden **1** erhaltenen Thioester zu **2** decarboxyliert. Dabei ermöglicht das Oxazolidinon-Auxiliar eine Kontrolle der absoluten Konfiguration der Produkte ( $\text{TES} = \text{Et}_3\text{Si}$ ). Die ungewöhnliche Eintopfreaktion verläuft unter milden Bedingungen und wurde im entscheidenden Schritt einer eleganten Synthese der Titelverbindung eingesetzt.



D. A. Evans,\* D. H. Brown Ripin,  
J. S. Johnson,  
E. A. Shaughnessy ..... 2208–2210

Neue Anwendung von *N*-Acylimiden als chirale Auxiliare für Aldol- und Diels-Alder-Reaktionen – enantioselektive Synthese von  $\alpha$ -Himachalen

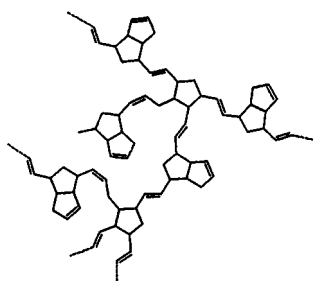
**Aus  $\text{RBBR}_2$  und Na/K-Legierung** erhält man ebenso wie zweistufig aus  $\text{B}_4\text{R}_4$  und Na/K-Legierung und nachfolgender Einwirkung von HCl das Tetraboran  $\text{B}_4\text{H}_2\text{R}_4$  ( $\text{R} = t\text{Bu}$ ). Aus NMR-Daten und einer ab-initio-Rechnung für die Stammverbindung  $\text{B}_4\text{H}_6$  sowie für  $\text{B}_4\text{H}_2\text{Me}_4$  läßt sich eine  $\text{B}_4$ -Tetraederstruktur **1** ableiten, in der zwei gegenüberliegende Kanten durch je ein H-Atom überbrückt sind ( $D_{2d}$ -Symmetrie). Im Tetraboran  $\text{B}_4\text{H}_2\text{R}_4$  kann man mit Lithium in Tetrahydropyran (L) ein Brücken-H-Atom gegen die Gruppierung  $\text{LiL}_2$  austauschen.  $(\text{L}_2\text{Li})\text{B}_4\text{HR}_4$  wurde durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse charakterisiert.



A. Neu, T. Mennekes, U. Englert,  
P. Paetzold,\* M. Hofmann,  
P. von R. Schleyer ..... 2211–2213

Tetra-*tert*-butyltetraboran(6)  $\text{B}_4\text{H}_2t\text{Bu}_4$  – ein Derivat aus der Reihe  $\text{B}_n\text{H}_{n+2}$

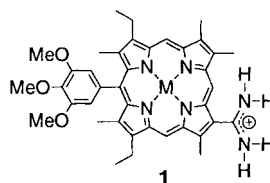
**Für die Polymerisation von Dicyclopentadien (DCPD) in Masse** wurde  $[\text{Ru}(p\text{-Cymol})\text{Cl}_2(\text{PCy}_3)]$  als latenter, sehr toleranter, einkomponentiger Katalysator identifiziert. Die Robustheit dieses Katalysators in Kombination mit den interessanten Eigenschaften von gefülltem und ungefülltem Poly(DCPD) erlaubt die Herstellung neuartiger Duomere („thermosets“, Struktur rechts).



A. Hafner,\* A. Mühlebach,  
P. A. van der Schaaf ..... 2213–2216

Einkomponentige Katalysatoren für die thermische und photoinduzierte Ringöffnungs-Metathese-Polymerisation

**Ein ungewöhnlich langsamer Elektronentransfer** findet im Porphyrinatokomplex **1** ( $\text{M} = \text{Ni}, \text{Zn}$ ) statt. Die Geschwindigkeit dieses protonengekoppelten Elektronentransfers wird durch eine Salzbrücke beeinflusst, über die Benzoat-Ionen sogar in DMSO wirksam an die Amidiniumgruppe gebunden werden.



Y. Deng, J. A. Roberts, S.-M. Peng,  
C. K. Chang, D. G. Nocera\* .. 2216–2219

Die Amidinium-Carboxylat-Salzbrücke als Protonenübertragungsschnittstelle für Elektronentransferpfade

\* Korrespondenzautor

Arrhenius: From Ionic Theory to the Greenhouse Effect · E. Grawford	G. B. Kauffman ..... 2221
Edward Frankland: Chemistry, Controversy and Conspiracy in Victorian England · C. A. Russel	G. B. Kauffman, L. M. Kaufman ... 2222
The History of the Faraday Society · L. Sutton, M. Davies	L. Dainton ..... 2223
Symphonie des Lebendigen – Versuch einer allgemeinen Resonanztheorie · F. Cramer	S. Hoffmann ..... 2224

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

## SERVICE

● Neue Produkte	A-131
● Veranstaltungen	2123
● Stichwortregister	2226
● Autorenregister und Konkordanz	2227
● Vorschau	2228

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