

ANGEWANDTE CHEMIE

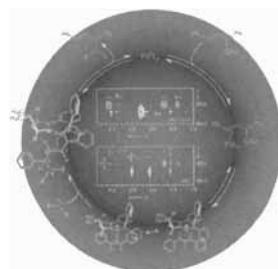
Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

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-Pd⁰-Komplex charakterisieren und die die Kernkonstellation sowie die Konstitution des links gezeigten η^2 -Olefin-Pd-Komplexes beweisen ($E = CO_2Me$). Näheres zum Mechanismus sowie Details zur NMR-spektroskopischen Strukturbestimmung beschreiben H. Steinhagen, M. Reggelin und G. Helmchen auf den S. 2199 ff.



AUFSATZ

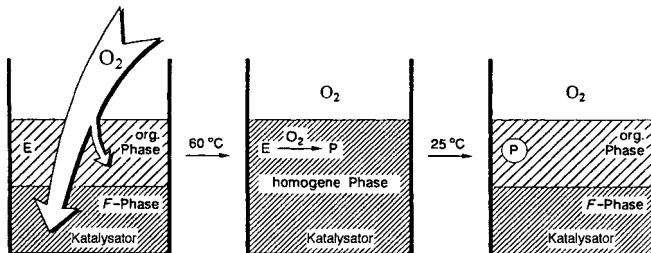
Inhalt

Maßgeschneiderte Polymere und komplexe niedermolekulare Verbindungen sind mit den modernen Alkylen-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.

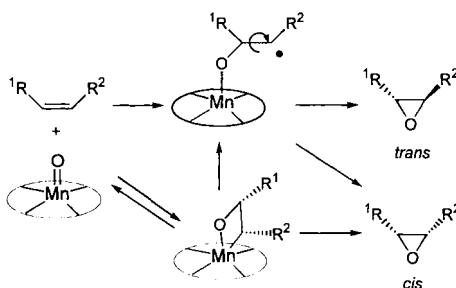
M. Schuster, S. Blechert* 2124–2145

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.



Radikalisch oder über Manganoxetane, 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.

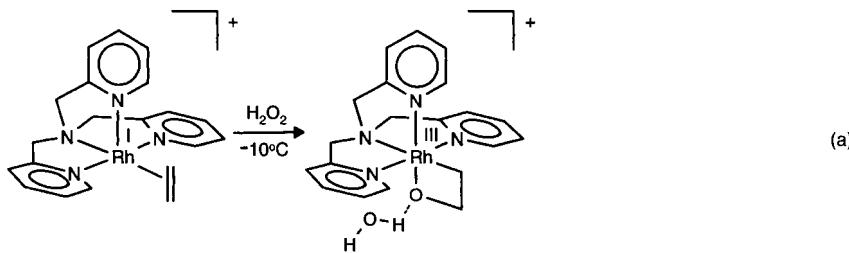


B. Cornils* 2147–2149

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

ZUSCHRIFTEN

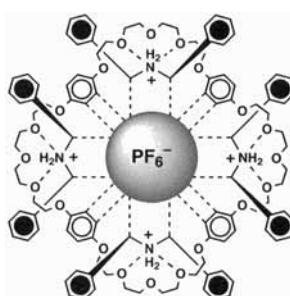
Stabile unsubstituierte 1,2-Oxahodacyclobutane (2-Rhodaoxetane) liefern die Oxidation von $[\text{Rh}^{\text{I}}(\text{ethen})\text{N}_4]^+$ -Komplexen [Gl. (a)]. Die Oxidation entsprechender $[\text{Rh}^{\text{I}}(\text{cod})\text{N}_4]^+$ -Komplexe führt zu Oxatetracyclodecanen ($\text{cod} = (Z,Z)$ -1,5-Cyclooctadien; N_4 und N_3^- = vier- bzw. dreizähniger Ligand). Die mechanistisch interessante Bildung dieser Oxahodacyclobutane 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

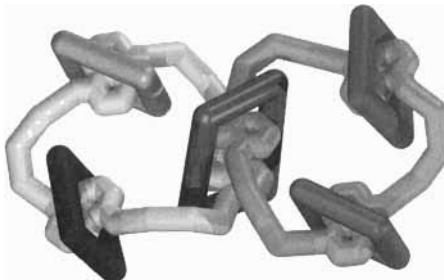
Vier- und Fünfkomponenten-Pseudorotaxane, die durch das Einfädeln von Dibenzylammoniumionen in makrocyclische Polyether entstehen, verhalten sich als Anionenrezeptoren. Die Präorganisation der positiv geladenen Erkennungsstellen in diesen Überstrukturen induziert im Festkörper die Komplexierung eines PF_6^- -Anions. Dieses ist im dreisträngigen Vierkomponenten-Pseudorotaxan nur teilweise eingelagert, in der größeren Bindungstasche des viersträngigen Fünfkomponenten-Pseudorotaxans (siehe Bild rechts) hingegen völlig eingeschlossen.



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

Anionenunterstützte Selbstorganisation

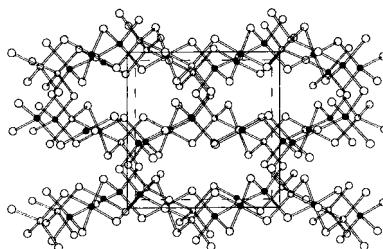
Zwei große und fünf kleinere Ringe sind im rechts schematisch abgebildeten [7]Catenan miteinander verkettet. In ihm werden alle vorhandenen π -Donor- und π -Acceptor-Einheiten genutzt. Erst die Anwendung hohen Drucks (12 kbar) ermöglichte die effiziente Synthese dieser exotischen supramolekularen Verbindung,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

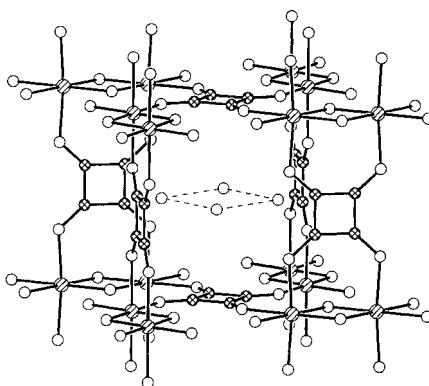
Die ersten nichttoxischen, direkten Zeolithanaloga sind Festkörper mit der Anionenteilstruktur $[Cu_nZn_{m-n}Cl_{2m}]^{n-}$ (Gegenionen: Ammonium). Diese zeigen einige strukturelle Besonderheiten. So hat z. B. $[H_2NMe_2]_n[Cu_nZn_{6-n}Cl_{12}]$ ($n = 2$) eine neuartige dreidimensionale Kanalstruktur 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 Strukturmotive 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

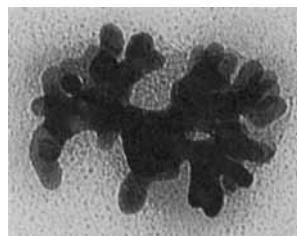
Zweikernige Vanadium(III)-Quadratate mit Schicht- und Gerüststrukturen: Hydrothermalsynthese und Strukturen von $[\{V(OH)(C_4O_4)\}_2]$ und $[\{V(OH)(C_4O_4)\}_2 \cdot 4H_2O]$

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 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 CH_5^+

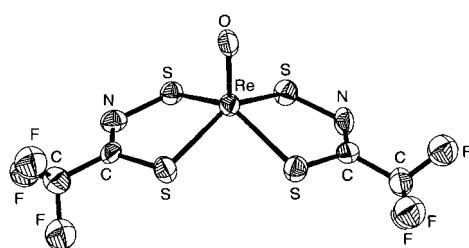
Nuggets und Netze entstehen durch Reduktion von Goldsalzen unter verschiedenen Reaktionsbedingungen in nanometergroßen Gelteilchen (siehe Bild rechts). Diese Mikrogele bilden infolge ihrer Struktur und damit verbundenen Elastizität ein lokales Reaktionsmilieu, das wie bei der Biomineralisation die Entstehung 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 Mikrogel-Nanoreaktoren

In Gegenwart von oxidantien wie Aminoxiden addieren Nitrile an $[ReS_4]^-$ -Ionen unter Bildung von bicyclischen Addukten (Struktur des CF_3CN -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

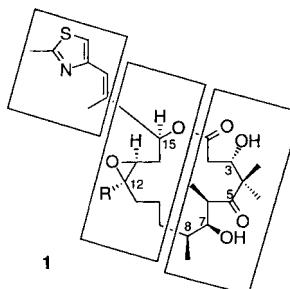
Rinderserumalbumin und Hühnerei-Lysozym konnten als prototypische Proteine nach dem unten angegebenen Schema spezifisch in zwei Bruchstücke gespalten werden. Als Sonde wurde ein Pyren-L-Phenylalanin-Konjugat verwendet (schematisch über dem ersten Pfeil gezeigt), das ortsspezifisch an die Proteine bindet und in Gegenwart einer Co^{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 ($R = Me$) 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 antitumoraktivere 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

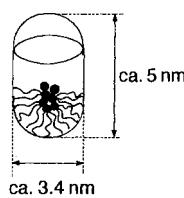
Struktur-Wirkungs-Beziehungen der Epothilone und erster In-vivo-Vergleich mit Paclitaxel

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

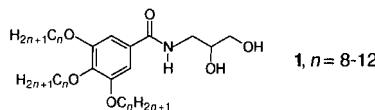
Gezielt entworfene Epothilone: kombinatorische Synthese, Induktion der Tubulin-Polymerisation und cytotoxische Wirkung gegen taxolresistente Tumorzellen

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.

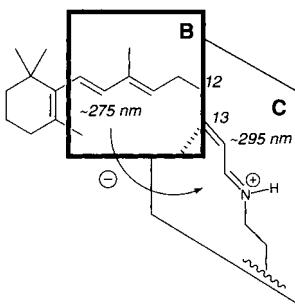


K. Borisch, S. Diele, P. Göring, H. Kresse,
C. Tschierske* 2188–2190

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



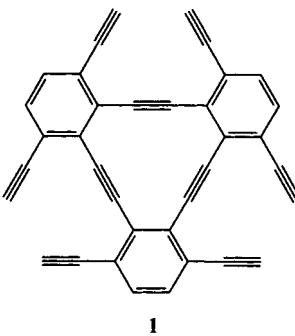
Einsichten in den Sehtransduktionsprozeß: Entscheidend für das Verständnis des Sehtransduktionsprozesses auf molekularer Ebene sind genaue Informationen über die Struktur des Retinalchromophors im Rhodopsin. Die Excitonkopplungs-Circular-dichroismus(CD)-Spektren von opsingebundenen 11,12-Dihydroretinalen 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. Karnaughova, N. Berova,
K. Nakanishi* 2190–2194

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

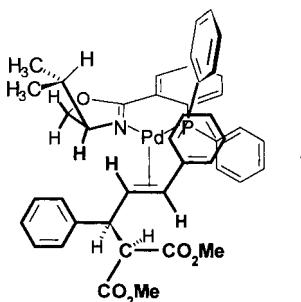
Die größte Untereinheit des Kohlenstoffallotrops „Graphin“ und eine mögliche Vorstufe zum cyclischen [6]Phenylen Anti-Kekulé ist die Titelverbindung 1. Einfache und zweifache CpCo-katalysierte Cycloisomerisierungen lieferten das entsprechende gewinkelte [3]- bzw. [5]Phenylen, deren spektroskopische Daten 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-hexaethinyltribenz-[a,e,i]cyclododecen: Synthese und CpCo-katalysierte Cycloisomerisierung zu den ersten superdelokalisierten Oligophenylenen

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 Katalysecyclus primär gebildeten Pd⁰-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-Pd⁰-Komplexes

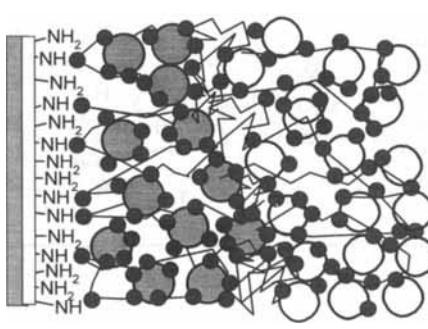
Die Herstellung von phasenreinem GaN – grundlegend für die Anwendung in optoelektronischen Bauelementen – wird durch die Existenz zweier Polytypen (α -GaN hexagonal, β -GaN kubisch, metastabil) erschwert. Wichtig für die Phasentransformation von β - zu α -GaN sind die Grenzflächenorientierung zwischen 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 β -GaN-Filmen

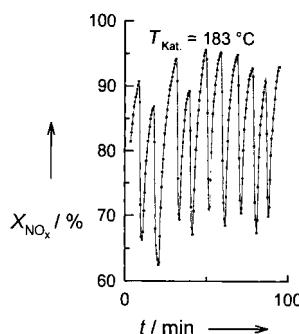
Ein klettverschlußartiges Verbundsystem, bei dem Dendrimere als Kletten und ein reaktives Anhydridcopolymer als Wolle fungieren (siehe schematische Darstellung rechts), ist aus kommerziell erhältlichen Reagenzien leicht zugänglich. Die 10–50 nm dicken Filme aus alternierenden Schichten der beiden Komponenten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



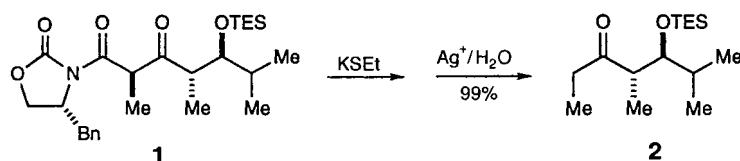
Y. Liu, M. L. Bruening,
D. E. Bergbreiter,*
R. M. Crooks* 2204–2207

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

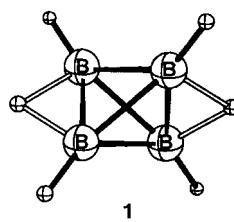
Platin, Vanadium und Wasser sind erforderlich, damit bei der Reduktion von NO_x im Dieselabgas mit Propen an Zeolithen Oszillationen auftreten (Beispiel siehe rechts). Die Ergebnisse erster Experimente mit temperaturprogrammierter Reduktion lassen vermuten, daß die Oszillationen auf Redoxreaktionen beruhen.



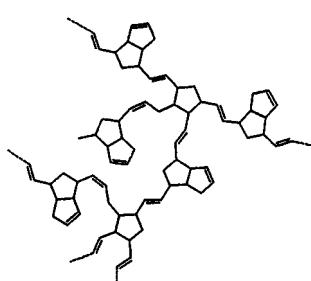
Sofort nach der Hydrolyse werden die aus *N*-Acylimiden **1** erhaltenen Thioester zu **2** decarboxyliert. Dabei ermöglicht das Oxazolidinon-Auxiliar eine Kontrolle der absoluten Konfiguration der Produkte ($\text{TES} = \text{Et}_3\text{Si}$). Die ungewöhnliche Eintopfreaktion verläuft unter milden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



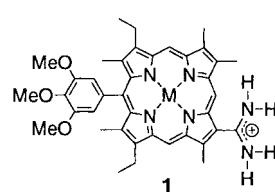
Aus RBBR_2 und Na/K-Legierung erhält man ebenso wie zweistufig aus B_4R_4 und Na/K-Legierung und nachfolgender Einwirkung von HCl das Tetraboran $\text{B}_4\text{H}_2\text{R}_4$ ($\text{R} = \text{tBu}$). Aus NMR-Daten und einer ab-initio-Rechnung für die Stammverbindung B_4H_6 sowie für $\text{B}_4\text{H}_2\text{Me}_4$ läßt sich eine 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 LiL_2 austauschen. $(\text{L}_2\text{Li})\text{B}_4\text{HR}_4$ wurde durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse charakterisiert.



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 Duromere („thermosets“, Struktur rechts).



Ein ungewöhnlich langsamer Elektronentransfer findet im Porphyrinatokomplex **1** ($M = \text{Ni}, \text{Zn}$) 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. Traa, M. Breuninger, B. Burger,
J. Weitkamp* 2207–2208

Oszillation der NO_x -Konzentration bei der selektiven katalytischen Reduktion von Stickstoffoxiden an platinhaltigen Zeolith-Katalysatoren

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 α -Himachalen

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

Tetra-*tert*-butyltetraboran(6) $\text{B}_4\text{H}_2\text{tBu}_4$ – ein Derivat aus der Reihe B_nH_{n+2}

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

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

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. Crawford	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>