

ANGEWANDTE CHEMIE

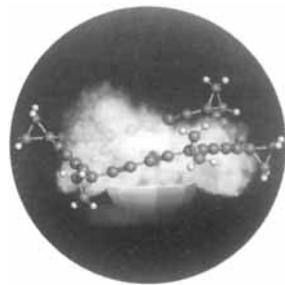
Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

1994
106/8

Seite 841–952

TITELBILD

Das Titelbild zeigt die Verpuffung von 20 mg des Hexaspiro[2.4.2.4.2.4.2.4.2.4]-dottedetraconta-4,6,11,13,18,20,25,27,32,34,39,41-dodecains – eines wahrhaft explodierenden [6]Rotans – und die sesselförmige Struktur seines 30gliedrigen Ringes mit sechs 1,3-Butadiin- und sechs Spirocyclopropan-Einheiten. Die Verbindung entsteht glatt in 39 % Ausbeute bei der oxidativen Kupplung der offenkettigen Hälften des Moleküls, zersetzt sich aber spontan beim Erhitzen und auf Schlag. Das Bild wurde von der Fa. fototeam Hansjürgen Gutzeit GmbH in Göttingen aus einer Videoaufnahme der Flammenerscheinung und einer Zeichnung der Struktur des Moleküls im Kristall elektronisch zusammengesetzt. Mehr über Moleküle wie das hier gezeigte berichten A. de Meijere et al. auf S. 934 ff.

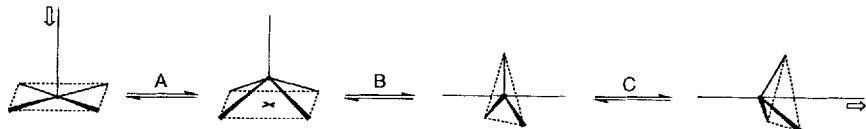


AUFSÄTZE

Inhalt

Zu wertvollen Bausteinen in der supramolekularen Chemie sind die Cyclodextrine geworden, da sie leicht zugänglich, selektiv modifizierbar und als Wirte kovalent oder nichtkovalent mit zum Teil sehr unterschiedlichen Gastmolekülen Beziehungen eingehen. Mit Cyclodextrinen können faszinierende Gebilde wie Catenane, Rotaxane und Röhren aufgebaut und interessante Funktionen wie Katalyse, molekulare Erkennung und Transport ausgeübt werden. Auch Anwendungen in Technik, Analytik, Lebensmitteltechnologie und Pharmazie sind möglich, was zugleich ein Ansporn ist, herkömmliche interdisziplinäre Grenzen zu überschreiten und Cyclodextrinverbindungen für weitere Einsatzmöglichkeiten zu entwickeln.

Methoden aus der Gruppentheorie und statistische Verfahren mit mehreren unabhängigen Variablen haben die vor 20 Jahren eingeführte Strukturkorrelationsmethode nun zu einem noch wirkungsvolleren Instrument für Struktur-Reaktivitäts-Studien werden lassen. So wurden auf den unten skizzierten Reaktionswegen von $[ML_5]$ -Komplexen auf Weg C kurzlebige tetraedrische Rh^I- und Ir^I-Komplexe als Intermediate wahrscheinlich gemacht, und die Vermutung, daß bei fünffach koordinierten Pt^{II}- und Pd^{II}-Komplexen intramolekulare Austauschreaktionen über einen Berry-Mechanismus erfolgen (Weg B), muß noch einmal neu überdacht werden.



G. Wenz* 851–870

Cyclodextrine als Bausteine supramolekularer Strukturen und Funktionseinheiten

T. Auf der Heyde* 871–888

Bestimmung von Reaktionswegen pentakoordinierter Metallkomplexe mit der Strukturkorrelationsmethode

Große ökologische und technische Bedeutung haben methanotrophe Bakterien, die Kohlenwasserstoffe zu CO_2 oxidieren können. Den Schlüssel zum Verständnis der Funktionsweise des Enzyms Methan-Monoxygenase halten die Arbeitsgruppen von S. J. Lippard und von P. Nordlund in Händen, die die Struktur des aktiven Zentrums aufklären konnten. Die Vorgänge bei der Oxidation von Methan zu Methanol mit Luftsauerstoff unter physiologischen Bedingungen [Gl. (a)] können somit vielleicht bald auf molekularer Ebene erklärt werden.

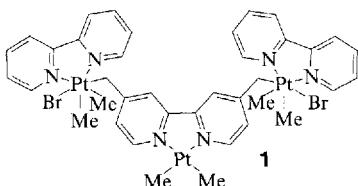


(a)

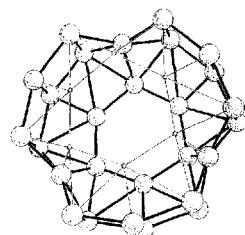
Fullerenartige Strukturen überall in der Chemie? Zumindest bei einer ganzen Reihe intermetallischer Phasen sind Strukturbeschreibungen möglich, die Fullerkäfige als Elemente enthalten. Anders als bei den Kohlenstoff-Fullerenen sind in diesen Systemen Einfachbindungen anzunehmen, und man findet keine isolierten Käfige, sondern an endohedrale Polyeder oder Nachbarkäfige kovalent gebundene. $\text{Na}_{96}\text{In}_{97}\text{Z}_2$, $\text{Z} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$, beispielsweise lässt sich als $\text{Z}@\text{In}_{10}@[\text{Na}_{39}@]\text{In}_{74}$ beschreiben.

ZUSCHRIFTEN

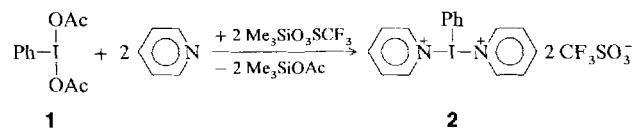
Bis zu einem Pt₁₄-Dendrimer führt die erste konvergente Synthesemethode für Alkyl-Übergangsmetall-Dendrimere. Das Produkt des ersten Wachstumscyclus ist **1**, das durch oxidative Addition von 4,4'-Bis(brom-methyl)-2,2'-bipyridin an [Me₂Pt(*t*Bu₂bpy)] und anschließendes Einführen eines Pt^{II}-Zen-trums mit [Pt₂Me₄(μ-SMe₂)₂] entsteht.



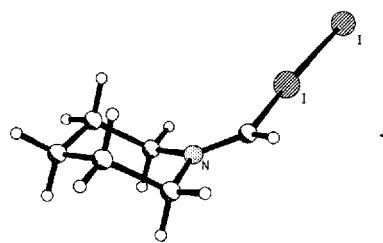
Aus 327 Atomen bei einem Molekulargewicht von 9250.9 Da besteht die Titelverbindung, von der man als Cluster des mesoskopischen Bereichs ungewöhnliche Materialeigenschaften erwarten kann. Ein zentrales O_{33} -Polyeder (Bild rechts) spannt den ungewöhnlichen Hohlraum dieses mit vielen analytischen und spektroskopischen Methoden charakterisierten Riesenclusters auf, der auf eine interessante Wirt-Gast-Chemie hindeutet.



Eine neue Verbindungsklasse bilden die aus **1** oder Iodosobenzol synthetisierten Titelverbindungen, z.B. **2**. Das Oxidationspotential von **1** wird durch die Bis(onio)-Substitution immens gesteigert, so daß sich die neuen Systeme als potente Oxidantien verwenden lassen. Beispiele sind die Dehydrierungen von Monohydrazonen zu Diazoverbindungen und von 1,2-Bishydrazonen zu Alkinen.



Das erste kristalline Iodcarbeniumiodid ist 1. Wie die Röntgenstrukturanalyse ergab, ist die C-I-I-Sequenz in 1 nahezu linear. Somit enthält 1 ein neuartiges hypervalentes 3c/4e-Bindungssystem und markiert einen charakteristischen Punkt auf der allgemeinen Reaktionskoordinate der polaren α -Dihalogeneneliminierung.



B. Krebs*, N. Sträter 889–891

Röntgenstrukturanalyse der Methan-Monoxygenase: ein wichtiger Schritt zum Verständnis der Oxidation von Methan in biologischen Systemen

R. Nesper* 891–894

Fullerkäfige ohne Kohlenstoff – Fullerane, Fullerene oder Zufall-erene?

S. Achar,
R. J. Puddephatt* 895-897

Bildung von Organoplatin-Dendrimeren durch oxidative Addition

A. Müller*, W. Plass,
E. Krickemeyer, S. Dillinger,
H. Bögge, A. Armatage,
A. Proust, C. Beugholt,
U. Bergmann 897-899

[Mo₅₇Fe₆(NO)₆O₁₇₄(OH)₃(H₂O)₂₄]¹⁵⁻: über einen hochsymmetrischen Riesencluster mit ungewöhnlichem Hohlraum und die Möglichkeit der Positionierung von paramagnetischen Zentren auf extrem großen Clusteroberflächen

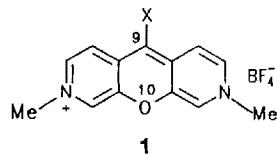
R. Weiß*, J. Seubert 900–901

Elektrostatische Aktivierung hypervalenter Organoiodverbindungen: Bis(onio)-substituierte Aryliod(III)-Salze

R. Weiß*, M. Rechinger,
F. Hampel 901-903

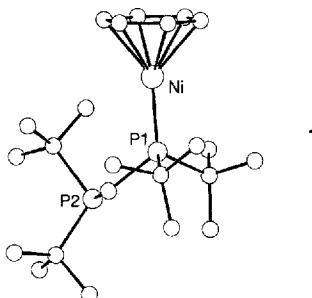
Zum Mechanismus der α -Eliminierung:
hypervalente Ionenpaarung in einem Iod-carbenium-iodid

Ein neues tricyclisches Gerüst kennzeichnet die violetten, luftempfindlichen Farbstoffe **1**. Der Phenylsubstituent X (X = Ph, 4-CF₃-C₆H₄) ist sowohl im Kristall als auch in Lösung orthogonal zum Chromophor angeordnet und der Tricyclus an der Achse C9-O10 abgewinkelt. Im Vergleich zu den viel genutzten Rhodaminen absorbieren die Verbindungen **1** längerwellig und fluoreszieren mit geringeren Quantenausbeuten.



Eine tetragonale Phase SrCuO₂ bewirkt möglicherweise das supraleitende Verhalten von im Sol-Gel-Verfahren hergestellten Proben der nominalen Zusammensetzung Bi₂Sr₂CuO₆. Die Meßergebnisse weisen auf eine Sprungtemperatur bis 70 °C hin, wobei die Supraleitung auf eine zu weniger als 0.1 % in der Probe vorhandene Phase zurückzuführen ist. Acht Proben zeigten Anzeichen von Raumtemperatursupraleitung, bei vierzehn weiteren lagen die T_c-Werte zwischen 25 und 110 K.

Der erste Ni⁰-Komplex mit einem Aren als Sechs-Elektronen-Ligand ist **1**. Der Komplex entsteht durch Verdrängen der Ethenliganden in $[(\eta^1-t\text{Bu}_2\text{PCH}_2\text{P}t\text{Bu}_2)\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ durch Ethin, das am Phosphannickel-Komplexfragment unterhalb von -50 °C (!) cyclotrimerisiert wird. Das Ni-Atom in **1** ist pseudo-linear vom η^1 -gebundenen Diphosphan- und vom planaren, symmetrisch angeordneten Benzolliganden umgeben.



Nicht als Folge enzymatischer Abbauprozesse, sondern als „bevorzugte Durchlässigkeit“ der Blut-Hirn-Schranke für (+)- α -Hexachlorcyclohexan (HCH) wurde die selektive Anreicherung dieses Enantiomers im Hirn von Seehunden interpretiert. Diese Schlüsse zu ziehen war erst möglich, nachdem jetzt die α -HCH-Isomere an einer chiralen Phase mit HPLC getrennt werden konnten. Die Struktur des (+)-Enantiomers konnte röntgenographisch aufgeklärt werden, doch welche Strukturelemente den selektiven Transfer bewirken, ist noch unbekannt.

L. Eggers, W. Grahn*,
W. Lüttke, B. Knieriem,
P. G. Jones, A. Chrapkowski 903–906

3,6-Diazaxanthylumsalze: Farbstoffe mit einem neuen Chromophor

R. S. Burrows,
D. H. McDaniel* 906–908

Hinweise auf Raumtemperatursupraleitung im System Bi-Sr-Cu-O

T. Nickel, R. Goddard,
C. Krüger,
K.-R. Pörschke* 908–910

Cyclotrimerisierung von Ethin am $[(\eta^1-t\text{Bu}_2\text{PCH}_2\text{P}t\text{Bu}_2)\text{Ni}^0]$ -Komplexfragment unter Bildung eines η^6 -Benzolnickel(0)-Komplexes

K. Möller, C. Bretzke,
H. Hühnerfuss*, R. Kallenborn,
J. N. Kinkel, J. Kopf,
G. Rimkus 911–912

Durchlässigkeit der Blut-Hirn-Schranke von Seehunden für das Enantiomer (+)- α -1,2,3,4,5,6-Hexachlorcyclohexan und dessen absolute Konfiguration

K. Smith*, A. Pelter*,
Z. Jin 913–914

Synthese und Eigenschaften von 2,4,6-Trimethylphenylboran (Mesylboran), einer stabilen Alternativverbindung zu Thexylboran

E. Bernard, W. Moneta,
J. Laugier, S. Chardon-Noblat,
A. Deronzier, J.-P. Tuchagues,
J.-M. Latour* 914–917

Ein gemischtvaleenter, unsymmetrischer Fe^{II}Fe^{III}-Komplex mit einem terminalen Phenolatoliganden als Modell für das aktive Zentrum violetter saurer Phosphatasen

C. E. Ruggiero, S. M. Carrier,
W. B. Tolman* 917–919

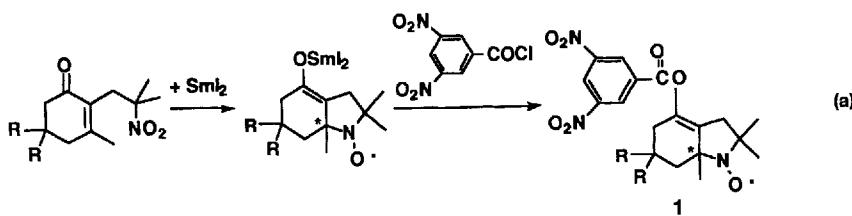
Durch Cu-Komplexe vermittelte reduktive Disproportionierung von NO: Nachahmung der Bildung von N₂O durch Kupferproteine und Heterogenkatalysatoren

Vier Vorteile kennzeichnen Mesylboran MesBH₂ als Reagens: 1) Es ist leicht zugänglich und ziemlich stabil. 2) Es kann nacheinander mit zwei verschiedenen 1-Alkenen umgesetzt werden ($\rightarrow \text{MesBR}^1\text{R}^2$). 3) Die Regioselektivität jeder Einzelreaktion ist >99 %. 4) Die Produkte MesBR¹R² lassen sich leicht über MeOBR¹R² oder direkt in BR¹R²R³ umwandeln. MesBR¹R² und BR¹R²R³ sind wichtige Vorstufen für die Synthese von Ketonen R¹R²CO bzw. tertiären Alkoholen R¹R²R³COH nach der Cyanoboratmethode.

Ein Modell für die Struktur, die magnetischen und die elektrochemischen Eigenschaften des aktiven Zentrums von violetten sauren Phosphatasen, das erstmals die terminale Koordination des Tyrosinrests nachahmt, wurde mit einem neuen, siebenzähligen Phenolatoligandsystem erhalten. Die Instabilität des reduzierten Fe^{II}Fe^{II}-Zustands der Enzyme scheint auf den terminalen Liganden zurückzuführen zu sein, da der Phenolatoligand im Modell diesen destabilisiert.

Zu Nitrito-O,O-kupferkomplexen und Distickstoffoxid reagieren die Nitrosylkomplexe [LCu(NO)] (L = substituiertes Tris(pyrazolyl)hydridoborat), ein Prozeß, der in der Natur vorkommende Umwandlungen, an denen Cu-Ionen in Proteinen und Zeolithen mitwirken, nachahmt. Dimere Cu₂-Komplexe können nach den Ergebnissen der kinetischen Untersuchungen als am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt beteiligt ausgeschlossen werden, was darauf hindeutet, daß NO an ein Metall-Ion bindet.

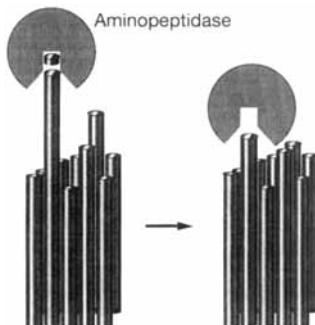
Enantiomere Einkristalle, als Konglomerat vorliegend, entstehen bei der langsamen Kristallisation der gemäß (a) zugänglichen chiralen Nitroxyl-Radikale **1**, R = H, Me. Ursächlich für die spontane Enantiomerentrennung dürfte die ungewöhnliche Anordnung von **1** im Kristall sein.



R. Tamura*, S. Susuki,
N. Azuma, A. Matsumoto,
F. Toda, A. Kamimura,
K. Hori 919–921

Synthese eines chiralen Nitroxyl-Radikals
und spontane Enantiomerentrennung bei
der Kristallisation

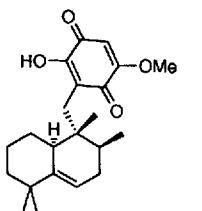
Wie mit einem Rasierapparat können die aus dünnen Peptidschichten herausragenden einzelnen Kettenenden mit Alanin- und Leucin-Aminopeptidase gekürzt werden. Bei der Herstellung dichtgepackter Schichten helicaler Peptide lässt sich die Länge der Peptidketten nicht kontrollieren; mit dem hier beschriebenen enzymatischen Abbau ist die nachträgliche Glättung möglich, die für potentielle Anwendungen dieser Schichten als Lichtwellenleiter wichtig ist.



J. K. Whitesell*, H. K. Chang,
C. S. Whitesell 921–923

Enzymatische Glättung dünner organischer Schichten

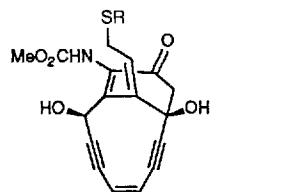
In nur acht Stufen wurde die cytotoxische Titelverbindung **1** dank unerwartet hoher *exo*-Selektivität im Schlüsselschritt synthetisiert. Ursache dieser Selektivität sind wahrscheinlich sterische Faktoren; das Dien enthält eine gerinnale Dimethylgruppe, das Dienophil einen sperrigen Arylrest.



T. Yoon, S. J. Danishefsky*,
S. de Gala 923–925

Eine kurze Totalsynthese von (\pm)-Mamnuthachinon über eine *exo*-Diels-Alder-Reaktion

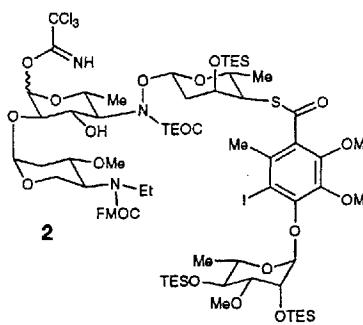
Das bezüglich der Konfiguration unnatürliche Aglycon-Analogon **1** (R = Ac) von Calicheamicin γ_1^1 spaltet Doppelstrang-DNA effektiver als das natürliche *ent*-**1**. Wird die Effizienz dieser Spaltung beim End-in-Effektor maßgeblich von dessen Konfiguration bestimmt, so hat die Sequenzselektivität von Calicheamicin ihre Ursache in der Saccharid-Erkennungseinheit.



J. Aiyar, S. A. Hitchcock,
D. Denhart, K. K. C. Liu,
S. J. Danishefsky*,
D. M. Crothers 925–927

Bedeutung der Kohlenhydratregion in Calicheamicin für die DNA-Erkennung: Vergleich der DNA-Spaltungsaktivität von enantiomeren Calicheamicinonen

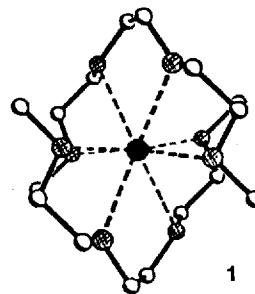
Konvergenter geht's nicht: Dank einer ausgeklügelten Schutzgruppenstrategie gelingt das „Endspiel“ der Totalsynthese von Calicheamicin γ_1^1 aus dem Aglycon *ent*-**1** (siehe vorherigen Beitrag; R = SSM, ketalgeschützt) und dem Glycosyl-Donor **2** in nur drei Schritten: Kupplung, Deketalisierung und Abspaltung der Schutzgruppen.



S. A. Hitchcock,
S. H. Boyer, M. Y. Chu-Moyer,
S. H. Olson,
S. J. Danishefsky* 928–931

Eine konvergente Totalsynthese von Calicheamicin γ_1^1

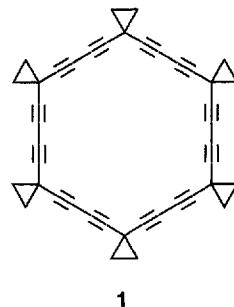
Optimal solvatisierte Na⁺-Ionen bilden sich in etherartigen Lösungsmitteln bei der Einelektronen-Reduktion ungesättigter Kohlenwasserstoffe mit ausgedehnten π-Systemen, z.B. Perylen, durch Natrium. Meist handelt es sich um solvens-getrennte Radikalansalze. Die Koordinationszahl von Na⁺ beträgt je nach Solvens 6, 7 oder 8 (vgl. 1). Aus den Strukturdaten lassen sich näherungsweise Solvatationsenthalpien berechnen, die mit der Laborerfahrung übereinstimmen.



- H. Bock*, C. Näther,
Z. Havlas, A. John,
C. Arad 931–934

Ether-umhüllte Natrium-Ionen in Salzen mit π-Kohlenwasserstoff-Anionen: Kristallisation, Strukturen und semiempirische Solvatationsenergien

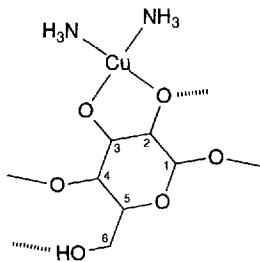
Hauptprodukt der oxidativen Kupplung des acyclischen Trimers von 1,1-Diethinylcyclopropan ist die Titelverbindung **1**. Die Röntgenstrukturanalyse bestätigt eine ausgeprägte elektronische Wechselwirkung zwischen den Spirocyclopropan- und den angrenzenden Butadien-Einheiten. Auch ein Dehydrononamer ($C_{63}H_{36}$) wurde isoliert.



- A. de Meijere*,
S. Kozhushkov, C. Puls,
T. Haumann, R. Boese,
M. J. Cooney, L. T. Scott 934–936

Hexaspiro[2.4.2.4.2.4.2.4.2.4]dotetraconta-4,6,11,13,18,20,25,27,32,34,39,41-dodecain – ein explodierendes [6]Rotan

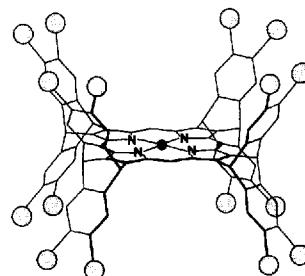
Je Monomer-Einheit doppelt deprotoniert, als Cheletatligand an Cu²⁺ gebunden und versteift durch starke Wasserstoffbrückenbindungen des Typs O–H···O[–] – so liegt Cellulose in Schweizers Reagens vor (Bild rechts), das seit 1857 bekannt und heute Grundlage eines technischen Prozesses zur Membranherstellung ist. Die neuen Erkenntnisse wurden durch das Zusammenspiel von Koordinationschemie und Polymeranalytik gewonnen.



- W. Burchard*,
N. Habermann, P. Klüfers*,
B. Seger, U. Wilhelm 936–939

Cellulose in Schweizers Reagens: ein stabiler, polymerer Metallkomplex hoher Kettensteifheit

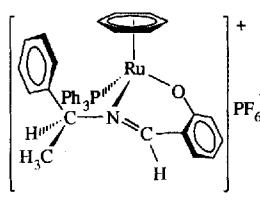
Neuartige, „dreidimensional strukturierte“ Porphyrine wurden stufenarm über β,β'-disubstituierte Pyrrole hergestellt. In den entsprechenden biskonkaven Metalloporphyrinen (Bild rechts) schränken die peripheren Gruppen auf beiden Seiten der Porphyrinebene den axialen Zugang zum Metallzentrum ein. Dies lässt selektive Wechselwirkungen mit Gastmolekülen und interessante katalytische Eigenschaften erwarten.



- Y. Ramondenc,
R. Schwenninger,
T. Phan, K. Gruber,
C. Kratky,
B. Kräutler* 939–941

Porphyrine mit biskonkavem Gerüst

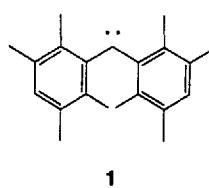
Nur in der Propellerchiralität des Triphenylphosphanliganden unterscheiden sich die zwei Modifikationen des metallorganischen Komplexsalzes **1**. Dieses weist also neben dem stereogenen Ruthenium- und Kohlenstoffatom noch ein weiteres, im Formelbild nicht dargestelltes Chiralitätselement auf: die Propellerkonfiguration des Ph₃P-Liganden.



- H. Brunner*, R. Oeschey,
B. Nuber 941–944

Propellerisomerie des Triphenylphosphanliganden in Halbsandwich-Ru^{II}-Komplexen

Eine halbe Sekunde in Lösung bei Raumtemperatur beträgt die Lebensdauer des Didurylcarbens **1**. Es lässt sich thermisch und photolytisch aus der entsprechenden Diazoverbindung erzeugen und reagiert unter Dimerisierung sowie vor allem intramolekulärer CH-Insertion. Wichtig für die Stabilisierung des Carbens sind primär die *ortho*-Methylgruppen, darüber hinaus aber über die *meta*-Methylgruppen einen zusätzlichen „Stützeffekt“ aus.



- H. Tomioka*, H. Okada,
T. Watanabe, K. Hirai 944–946

Ein extrem langlebiges Triplett-Carben; Reaktivität, optisches Absorptionsspektrum und Kinetik hochsubstituierter Diarylcarbene

Aus kryochemisch hergestelltem AlBr und AlBr₃ bildet sich in Anisol Donor-stabilisiertes AlBr₂, das in Form gelber Nadeln der Zusammensetzung Al₂Br₄·2 Anisol ausfällt. Im festen Zustand ist die Verbindung bei Raumtemperatur gegenüber einer Disproportionierung in Al und Al^{III}-Spezies stabil. Der Al-Al-Abstand im Addukt ist mit 252.7 pm ähnlich kurz wie im Radikal anion [Al₂R₄][−] (R = CH(SiMe₃)₂) mit einer durch π-Bindungsanteile verstärkten Al-Al-σ-Bindung (253 pm).

M. Mocker, C. Robl,
H. Schnöckel* 946–948

Donor-stabilisiertes Aluminium(II)-bromid

* Korrespondenzautor

BÜCHER

Sulphones in Organic Synthesis · N. S. Simpkins	E. Wenschuh	949
Peptide and Protein Hormones. Structure, Regulation, Activity. A Reference Manual · W. König	G. Jung	949
How to Use Reversed-Phase HPLC · G. Szepesi RP-HPLC für Anwender · W. Gottwald	U. Pyell	950
Electrochemical and Electrocatalytic Reactions of Carbon Dioxide · B. P. Sullivan, K. Krist, H. E. Guard	W. Leitner	950

Autorenregister und Konkordanz A–65

Neue Produkte A–61

Vorschau A–66

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