

ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

1994
106/9

Seite 953–1066

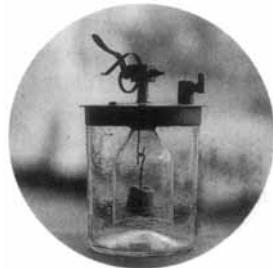
EDITORIAL

Das hundertjährige Bestehen feiert im Mai in Berlin die Deutsche Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie. Unter die Gratulanten reiht sich auch die *Angewandte Chemie*, die zum Schwerpunkt dieses Heftes mit dem Aufsatz von John M. Thomas das Thema Katalyse gewählt hat. Die Physikalische Chemie ist nach wie vor durch eine Vielzahl hoch attraktiver Forschungsfelder gekennzeichnet – Hochauflösungsspektroskopie, Elektronentransfer, Cluster, Katalyse und dünne Schichten seien exemplarisch genannt. Die *Angewandte Chemie* hat durch die Publikation vieler Aufsätze alle Chemiker immer wieder über neue Entwicklungen in der Physikalischen Chemie informiert, und in unseren Zuschriften und Highlights werden wichtige neue Ergebnisse früh präsentiert. Den eingehenden Manuskripten nach zu urteilen, hat die *Angewandte Chemie* in neuerer Zeit an Attraktivität bei Physikochemikern noch gewonnen, und wir sind froh, dank des erweiterten Umfangs dem Rechnung tragen zu können.

100 Jahre
Deutsche
Bunsen-Gesellschaft
für Physikalische Chemie

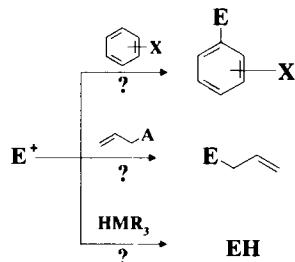
TITELBILD

Die Katalyse – bei uns als Thema schon immer intensiv gepflegt – ist ein so integraler Bestandteil der Geschichte der Physikalischen Chemie, daß es nur zu passend ist, dieses Thema ins Zentrum des „Jubiläumshefts“ zu stellen. Seine persönliche Reise durch die immer weiter erkundete Landschaft der reinen und angewandten Katalyse beginnt John M. Thomas auf S. 963 mit einer Entdeckung aus dem Jahre 1823. Damals wurde eine schon dramatisch zu nennende Form der Wassersynthese gefunden, die die Grundlage für die erste kommerzielle Anwendung der Katalyse bildete – das Döbereiner-Feuerzeug. Ein besonders schönes Exemplar zeigt das Titelbild, dessen Vorlage freundlicherweise von Prof. Dr. O. Krätz vom Deutschen Museum in München zur Verfügung gestellt wurde. Die Schilderung der industriellen Innovationen und akademischen Fortschritte auf dem Gebiet der Katalyse seit Döbereiners-Erfahrung bietet ein Lesevergnügen für alle Chemiker.



Alles ist interessant, aber nicht alles ist wichtig – diese Erkenntnis gilt es beim Studium der Katalyse zu beherzigen, denn mit den vielen leistungsfähigen Techniken können heute beliebig viele Informationen über Katalysatoren unter Betriebsbedingungen oder über Modellsysteme gewonnen werden. Was aus der Geschichte der Katalyse auch heute noch wissenswert und unterhaltend(!) ist, z.B. daß das katalytische Cracken von einem Motorsportenthusiasten erfunden wurde, das schildert der Aufsatz im ersten Teil. Im zweiten werden neuere Ergebnisse über Festkörperkatalysatoren präsentiert und im Vergleich mit Biokatalysatoren diskutiert.

Ist eine bestimmte Reaktion zwischen einem Elektrophil und einem Nucleophil realisierbar? Vor dieser Frage steht man häufig bei der Syntheseplanung. Hier werden Elektrophilie- und Nucleophilieskalen vorgestellt, die hilfreiche Antworten geben können. Vom Nucleophil unabhängige Elektrophilieskalen aufzustellen steht dabei im Widerspruch zum Reaktivitäts-Selektivitäts-Prinzip, das allerdings als Sonderfall erkannt wird.



John M. Thomas* 963–989

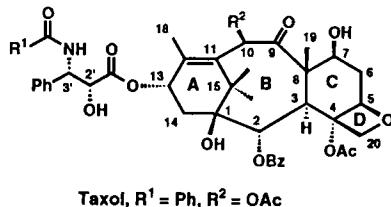
Wendepunkte der Katalyse

H. Mayr*, M. Patz 990–1010

Nucleophilie- und Elektrophilie-Skalen als Ordnungsprinzipien polarer organischer und metallorganischer Reaktionen

HIGHLIGHTS

Ein Meilenstein der Naturstoffchemie ist die Totalsynthese des zur Zeit vielversprechendsten und synthetisch extrem anspruchsvollen Antikrebsmittels Taxol, die unabhängig voneinander den Arbeitsgruppen von R. A. Holton und K. C. Nicolaou gelang. Mit diesem vorläufigen Höhepunkt dürfte der vermutlich weltweit größte Aufwand zur Totalsynthese einer Einzelverbindung jedoch nicht beendet sein.



L. Wessjohann* 1011–1013

Die ersten Totalsynthesen von Taxol

Das Benzol-Radikalkation ist kein reguläres Sechseck. Diese bisher nur mit PE-Spektren von Benzol, ESR-Spektren von $C_6H_6^+$ in einer Freonmatrix oder der laserinduzierten Fluoreszenz halogensubstituierter Benzole belegte Aussage wurde durch die Ergebnisse von ZEKE-PE-Experimenten von Müller-Dethlefs et al. stark gestützt. Sie sollten bald zu einer Quantifizierung des Jahn-Teller-Effekts und der daraus resultierenden Stabilisierungsenergie bei $C_6H_6^+$ führen.

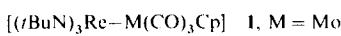
T. A. Miller* 1014–1016

Strukturverzerrungen in reaktiven chemischen Zwischenstufen

Ohne überbrückende Liganden stabil sind die Metall-Metall-Bindungen der heterodinuclearen Komplexe **1** und **2**. Die Kombination Metall in hoher Oxidationsstufe/Metall in niedriger Oxidationsstufe führt dazu, daß diese Bindungen stark polarisiert sind. Auf die Reaktivität derartiger Systeme darf man gespannt sein – vor kurzem gelang schon die direkte CO_2 -Insertion in die Zr-Fe- sowie Zr-Ru-Bindung verwandter Komplexe. $R = p\text{-Tolyl}$.

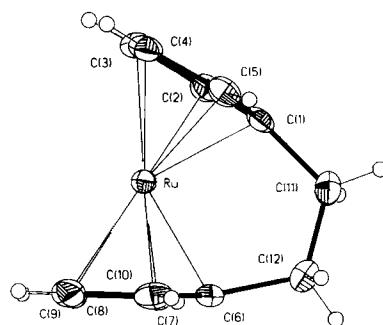
M. Herberhold*,
G.-X. Jin 1016–1018

Heterodimetallkomplexe mit unverbrückter, polarer Metall-Metall-Bindung



ZUSCHRIFTEN

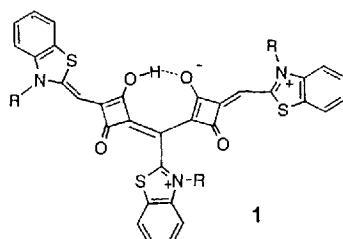
Nur eine Ethylenbrücke verklammert die Cp_2Ru -Einheit in [2]Ruthenocenophan. Dies führt zu einem hoch gespannten Molekülgerüst (Strukturbild rechts) und macht [2]Ruthenocenophane zu geeigneten Edukten für die thermische Ringöffnungspolymerisation zu Poly(ruthenocenylethylenen).



J. M. Nelson, A. J. Lough,
I. Manners* 1019–1021

Synthese und Ringöffnungspolymerisation hochgespannter [2]Ruthenocenophane

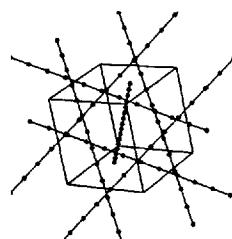
In den nahen IR-Bereich verschoben sind die Absorptionsmaxima der Kationen **1**. Sie lassen sich ohne Basenzusatz durch Umsetzung von Benzo-thiazoliumiodiden mit Quadratsäure im Verhältnis 3:2 synthetisieren. Der Chromophor von **1** ist nicht vom Triarylmethan-, sondern vom Polymethintyp. – R = Bu, Pr, Et.



H. Nakazumi*,
K. Natsukawa, K. Nakai,
K. Isagawa 1021–1023

Synthese und Struktur neuer kationischer Squarylium-Farbstoffe

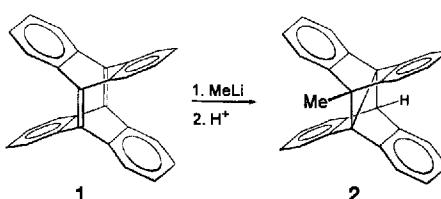
Golden glänzende Kristalle des Halbleiters Me_4SbI_8 enthalten freie geordnete Iodketten (Bild rechts), die durch die Koordination von drei Me_4Sb^+ -Ionen an jedes zweite I-Atom der Kette stabilisiert werden. Die Ketten zerbrechen, wenn das Octaiodid gelöst wird. Me_4Sb_8 kann leicht aus Me_4SbI und I_2 hergestellt werden.



U. Behrens, H. J. Breunig*,
M. Denker,
K. H. Ebert 1023–1024

Iodketten in $(\text{Me}_4\text{Sb})_3\text{I}_8$ und isolierte Triiodid-Ionen in Me_4AsI_3

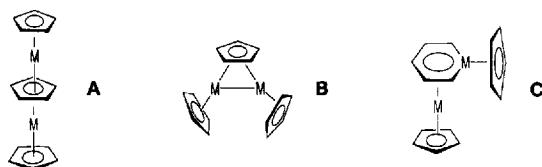
Abweichend vom üblichen Reaktionsmuster gespannter Olefine und Epoxide setzen sich die Titelverbindungen mit MeLi um. So entsteht beispielsweise in einer nucleophilen, transanularen Homo-1,4-Addition aus **1** das Inden-Derivat **2**; beim 5,6-Epoxyd findet eine analoge transanulare Substitution statt.



R. Herges*, H. Neumann,
F. Hampel 1024–1026

Transanulare Additionen von Methylolithium an 5,12:6,11-Di[1,2]benzenodibenz[a,e]cycloocten und dessen 5,6-Epoxy-Derivat

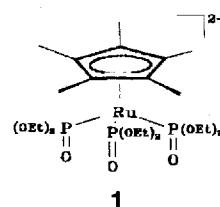
Wie lassen sich drei C_5 -Liganden und zwei Metallatome noch anordnen? Den klassischen Tripeldeckern **A** und den Cp-verbrückten Zweikernkomplexen **B** konnte nun erstmals ein einfacher Sandwichkomplex mit Metallabenzol-Ligand – Strukturtyp **C** – an die Seite gestellt werden.



U. Bertling, U. Englert,
A. Salzer* 1026–1028

Vom Tripeldecker zum Metallabenzol: eine neue Generation von Sandwichkomplexen

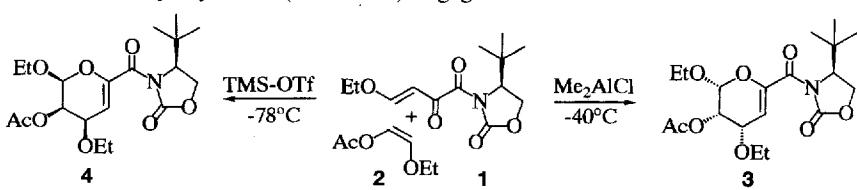
Die Stabilisierung hoher Oxidationsstufen in sechsfachiger Sauerstoffkoordination gelingt mit dem dianionischen Tripodliganden **1**. Mit ihm und dem Methyl-Analogon werden B-, Si-, Ti-, Nb-, Co- und Ru-Komplexe synthetisiert. Nach NMR- und elektrochemischen Untersuchungen hat der Ligand **1** eine geringere Ligandenfeldstärke als Wasser.



U. Kölle*, T. Rüther,
N. Le Narvor, U. Englert,
W. Kläui 1028–1030

Ein neuer Sauerstoff-Tripodligand und erste p- und d-Element-Komplexe

Mit exzellenter endo/exo-Selektivität und sehr guter induzierter Diastereoselektivität gehen aus chiralen Oxazolidinonen zugängliche Oxabutadiene wie **1** mit dem Enolether **2** in Gegenwart von Lewis-Säuren Hetero-Diels-Alder-Reaktionen ein. Durch Variation der Lewis-Säure kann dabei die Seitendifferenzierung umgekehrt werden. Aus **1** und **2** entsteht mit Me_2AlCl als Initiator fast ausschließlich das endo-Produkt **3**, mit Trimethylsilyltriflat (TMS-OTf) dagegen das andere endo-Produkt **4**.



L. F. Tietze*, C. Schneider,
A. Montenbruck 1031–1032

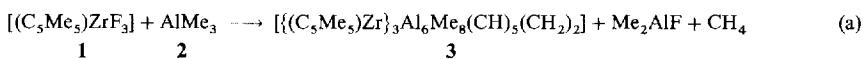
Asymmetrisch 1,6-induzierte Hetero-Diels-Alder-Reaktion chiraler Oxabutadiene zur De-novo-Synthese enantiomerenreiner Kohlenhydrate: Umkehr der Seitendifferenzierung durch Variation des Lewis-Säure-Initiators

C₆₀, C₇₀,... Graphit, Diamant. Erst die akkurate kalorimetrische Bestimmung der Standardbildungsenthalpien von hochreinem C₆₀ und C₇₀ bestätigt jetzt die nach Rechnungen erwarteten fundamentalen Aussagen zur Stabilität in der Reihe der allotropen Kohlenstoffformen. MM3-Kraftfeldrechnungen sagen die experimentellen Werte am besten voraus.

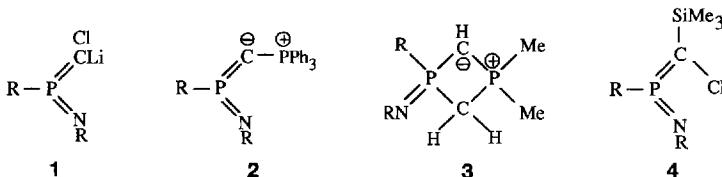
H.-D. Beckhaus, S. Verevkin,
C. Rüchardt*, F. Diederich*,
C. Thilgen, H.-U. ter Meer,
H. Mohn, W. Müller 1033–1035

C₇₀ ist stabiler als C₆₀: experimentelle Bestimmung der Bildungswärme von C₇₀

Durch Methylgruppenübertragung von **2** auf **1** wurde der erste Zr₃Al₆C₇-Cluster **3** erhalten [Gl. (a)]. Sechs Metallatome bilden einen durch Al- und C-Atome abgeschirmten offenen Würfel mit besonders kurzen Zr-Al-Abständen. Zr/Al/C-Verbindungen sind im Zusammenhang mit Ziegler-Natta-Katalysatoren von Interesse.



Interessante Abfangprodukte mit Phosphanen und Chlortrimethylsilan bildet das neuartige intermediately gebildete Phosphoranylidencarbenoid **1**: Mit PPh₃ entsteht das Phosphoniomethanid **2**, mit PMe₃ das Dihydrodiphosphet **3** und mit ClSiMe₃ bildet sich das Imino(methylen)phosphoran **4**. R = 2,4,6-tBu₃C₆H₂, R' = Ph, Me.



Nicht durch Dekonstruktion sondern durch Rekonstitution konnte die Zusammensetzung des Kornblumen-Pigments Protocyanin geklärt werden. Es ist ein Komplex aus einem Anthocyanin und einem Malonylfavon sowie Eisen(III)- und Magnesium-Ionen, wie aus dem Vergleich der optischen und massenspektrometrischen Befunde von natürlichem und rekonstituiertem Protocyanin hervorgeht.

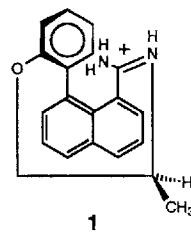
W. Schilbach, V. von der Gönna,
D. Gudat, M. Nieger,
E. Niecke* 1037–1039

Reaktionen eines Iminophosphoranylidencarbenoids

Als Rezeptoren und Katalysatoren in der Wirt-Gast-Chemie empfehlen sich die Titelverbindungen. Die stereoselektive Ringschlußreaktion von Aminonitriilen ist der Schlüssel zur Synthese dieses neuen Typs axial-chiraler Kationen. Hierbei prägt das Chiralitätszentrum der Seitenkette, das einer α-Aminosäure entstammt, seine absolute Konfiguration dem Biarylgerüst auf. Dieses Prinzip macht eine breite Palette von Zielstrukturen, z. B. **1**, zugänglich.

T. Kondo*, M. Ueda,
H. Tamura, K. Yoshida,
M. Isobe, T. Goto† 1039–1040

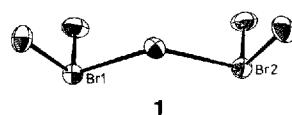
Zusammensetzung von Protocyanin, einem selbstorganisierten supramolekularen Pigment aus der Kornblume *Centaurea cyanus*



S. Lehr, K. Schütz,
M. Bauch,
M. W. Göbel* 1041–1043

Axial-chirale Amidinium-Ionen mit Biarylgerüst: ein neuer Strukturtyp für die Wirt-Gast-Chemie

Farblos und nur bis –40 °C stabil ist das neue Bromoxid Br₂O₅ **1**, das kristallographisch charakterisiert werden konnte. Das Molekül hat eine symmetrische Struktur mit ekliptischer Anordnung der terminalen Sauerstoffatome; in I₂O₅ stehen diese auf Lücke.



D. Leopold,
K. Seppelt* 1043–1044

Dibrompentoxid Br₂O₅

Eine bis 150 °C beständige und drei unbeständige Alkylbismut(v)-Verbindungen konnten mit BiMe₄⁺CF₃SO₃⁻ bzw. BiMe₃Cl₂, BiMe₅ und [Li(thf)₄]⁺BiMe₆⁻ erstmals hergestellt und röntgenographisch untersucht werden. Die Bauprinzipien der Tetra- und Hexamethylverbindung sowie des Dichlorids sind erwartungsgemäß Tetraeder, Oktaeder bzw. trigonale Bipyramide. Für blauviolette BiMe₅ hätte man jedoch aufgrund der Farbe eine quadratische Pyramide und nicht die trigonale Bipyramide erwartet.

S. Wallenhauer,
K. Seppelt* 1044–1046

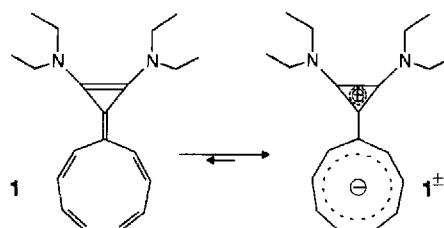
Methylbismut(v)-Verbindungen

Die hochdiastereoselektive Bildung ungesättigter α -Aminosäuren 2 durch Umlagerung von 1 gelang nun unter milden Bedingungen und mit sehr guten Ausbeuten über Metallenolate. Die Ireland-Variante über Silylketenacetale wird hierdurch ergänzt und zum Teil in Ausbeute und Selektivität sogar übertroffen. Z = Benzyloxy-carbonyl.

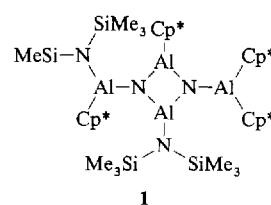


Weder eine Helix- noch eine spiralartige β -Turn-Bandstruktur, sondern ein ebenes β -Turn-Band – man könnte von einem β -Turn-Brett sprechen – bildet die Titelverbindung. Peptide mit 2,3-Didehydroaminoacidsäureresten (α,β -Didehydroaminoacidsäureresten) wie Dehydrophenylalanin (Δ Phe) sind als Modellverbindungen für das Studium von Struktur-Wirkungs-Beziehungen von großem Interesse, da die Dehydroaminoacidsäuren die Konformation und den enzymatischen Abbau von Peptiden stark beeinflussen. Aufschlußreich ist der Vergleich der Struktur der Titelverbindung mit der entsprechender Aib-enthaltender Peptide.

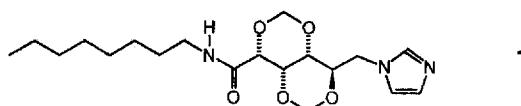
Als Cyclopropenylid-cyclononatetraenid, d. h. in der dipolaren Struktur 1^{\pm} (mit eingebnetem Neunring), liegt die Titelverbindung 1 vor. Dies gilt laut NMR-Untersuchungen für den gesamten geprüften Bereich von -50 bis $+50^{\circ}\text{C}$ und selbst in unpolaren Solventien.



Ein nahezu ideal planarer Al_2N_2 -Ring als zentrale Einheit und den niedrigsten Oligomerisationsgrad der Verbindungsklasse weist das dimere Iminoalan 1 auf, das aus $(\text{Cp}^*\text{Al})_4$ und Me_3SiN_3 entsteht. Daß sich kein Heterocuban bildet, ist auf den sterischen Anspruch der Cp^* - und SiMe_3 -Gruppen zurückzuführen.



Durch eine Veränderung des pH-Werts oder der Cu^{II} -Konzentration läßt sich die durch Selbstorganisation des amphiphilen Gluconamids 1 gebildete Überstruktur beeinflussen. Bei pH 4.5 bilden sich Vesikel, bei pH 8.5 Fasern und hohle Röhren; in Gegenwart von Cu^{II} -Ionen entstehen Helices.



Grignard-Verbindungen und Amine wurden schon 1903 zu „Dimagnesylaminen“ $\text{RN}(\text{MgX})_2$ umgesetzt. Jetzt konnte erstmals eine kristalline Verbindung aus einer $\text{PhN}(\text{MgBr})_2$ -Lösung in Ether erhalten und durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden. Die Titelverbindung hat ein Mg_6N_4 -Adamantangerüst; jedes Mg^{2+} -Ion ist durch Ethermoleküle solvatisiert, und die vier Br^- -Ionen befinden sich oberhalb der vier sechsgliedrigen Ringen des Mg_6N_4 -Käfigs.

U. Kazmaier* 1046–1047

Synthese ungesättigter Aminosäuren durch [3,3]-sigmatrope Umlagerung chelatverbrückter Glycinesterenolate

K. R. Rajashankar,
S. Ramakumar, T. K. Mal,
V. S. Chauhan* 1048–1050

Synthese, Kristall- und Molekülstruktur von Boc-Pro- Δ Phe-Ala- Δ Phe-Ala-OMe, einem Pentapeptid mit ungewöhnlicher β -Turn-Bandstruktur

S. Chai,
M. Neuenschwander* 1050–1052

11,12-Bis(diethylamino)nonatriafulvalen, das erste „aromatische“ Nonafulven

S. Schulz, L. Häming,
R. Herbst-Irmer, H. W. Roesky*,
G. M. Sheldrick 1052–1054

Synthese und Struktur des ersten dimeren Iminoalans mit Al_2N_2 -Heterocyclus

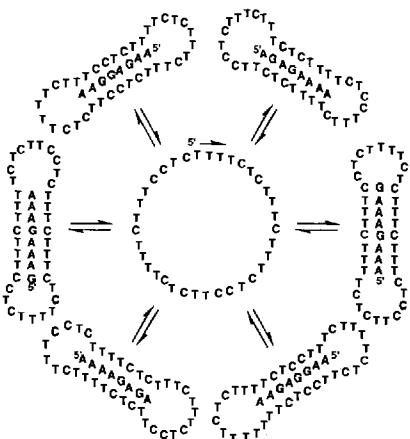
R. J. H. Hafkamp,
M. C. Feiters*,
R. J. M. Nolte* 1054–1055

Einstellbare supramolekulare Strukturen eines Gluconamids mit einer Imidazolgruppe

T. Hascall, M. M. Olmstead,
P. P. Power* 1056–1057

$[(\text{Et}_2\text{O})\text{Mg}]_6(\text{NPh})_4\text{Br}_4$: eine aus einer Imidobis(magnesiumbromid)-Lösung erhaltene Magnesiumimid-Käfigverbindung

Die Erkennung von Sequenzen aus insgesamt 48 Nucleotiden mit nur 35 Nucleotiden gelingt mit dem cyclischen 35mer-Oligonucleotid (rechts im Zentrum des Bilds), dessen Design, Synthese und Bindungseigenschaften beschrieben werden. Die Entwicklung des Oligonucleotid-Makrocyclus zeigt Wege, die Bindungseigenschaften von DNA-Molekülen durch mehr als die Änderung der primären Nucleotidsequenz zu steuern.



E. Rubin,
E. T. Kool* 1057–1059

Starke, spezifische Bindung sechs verschiedener DNA-Sequenzen an einen konformativ flexiblen DNA-Makrocyclus

* Korrespondenzautor

BÜCHER

Chemistry Imagined: Reflections on Science · R. Hoffmann, V. Torrence

H. Hopf 1061

Dictionary of Trivial Names/Trivialnamen-Handbuch. Band 1–3 ·

U. Eberhardt 1061

Fachinformationszentrum Chemie

Chemical Vapor Deposition. Principles and Applications · M. L. Hitchman,
K. F. Jensen

R. A. Fischer 1062

Unraveling DNA · M. D. Frank-Kamenetskii

S. Hoffmann 1063

**Solid State Chemistry. Synthesis, Structure, and Properties of Selected Oxides
and Sulfides** · A. Wold, K. Dwight

W. Schnick 1064

Metal Complexes in Cancer Chemotherapy · B. K. Keppler

B. Lippert 1064

Antibiotics and Antiviral Compounds. Chemical Synthesis and Modification
K. Krohn, H. A. Kirst, H. Maag

J. Rohr 1065

Autorenregister und Konkordanz A–83

Neue Produkte A–69

Vorschau A–84

Wer? Was? Wo? A–75

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