

ANGEWANDTE CHEMIE

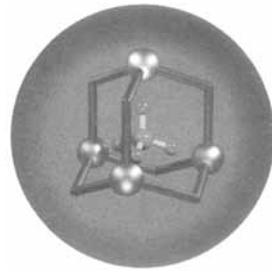
Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

1994/106
15/16

Seite 1595–1754

TITELBILD

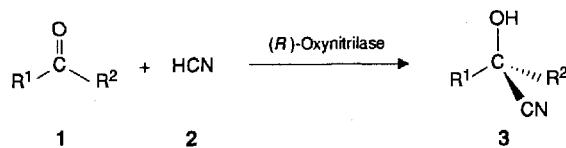
Das **Titelbild** zeigt schematisch den Aufbau zweier isostruktureller, adamantanoider, Spacer-freier, durch Selbstorganisation gebildeter Metallosphäranden $[\text{Fe}_4\text{L}_6]$ (L = Dianion von 2,5-Dialkoxy carbonyl-3,4-dioxo-1,6-hexandicarbonsäuredialkylestern), in deren Zentrum ein NH_4^+ -Ion eingelagert ist. Ein Fe^{II} - (silberne Kugel) und drei Fe^{III} -Ionen (goldene Kugeln) bilden ein reguläres Tetraeder, dessen sechs Kanten von den bis(zweizähnigen) Liganden L (graphitfarbene, abgewinkelte Stäbe) überbrückt werden. Das Bild wurde von Dr. R. Burak mit dem Programm POV-Ray auf einer Silicon-Graphics-Indigo-Workstation erstellt. Weitere Einzelheiten zu Synthese, Charakterisierung und Eigenschaften der Einlagerungsverbindungen berichten R. W. Saalfrank et al. auf den Seiten 1697 ff.



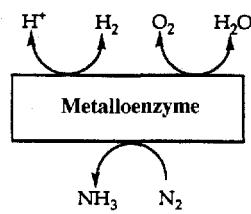
AUFSÄTZE

Inhalt

Mit trägergebundenen Enzymen in organischen Lösungsmitteln können Cyanhydrine **3** (R^1 = Alkyl, Aryl, Heteroaryl; R^2 = H, Alkyl) aus Carbonylverbindungen **1** und Blausäure **2** enantioselektiv synthetisiert werden. Ebenfalls in organischen Lösungsmitteln gelingen enzymatische kinetische Racematspaltungen von *rac*-**3**. So werden Cyanhydrine in hohen optischen Reinheiten zugänglich und können wegen der vielseitigen Folgereaktionen als wertvolle chirale Synthesebausteine dienen.



Redoxumwandlungen zwischen $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$, N_2/NH_3 und H^+/H_2 spielen in der Biologie und in industriellen Prozessen eine große Rolle. Sie werden von Enzymen, die ein oder mehrere Übergangsmetallzentren enthalten, katalysiert. Funktionelle Enzymmimetica können zu einem besseren Verständnis der zugrundeliegenden Biomechanismen und zur Entwicklung neuer homogener Katalysatoren beitragen.



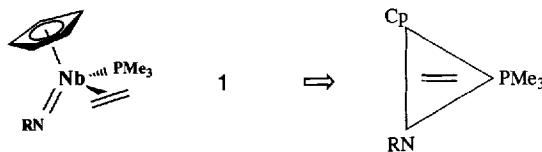
F. Effenberger* 1609–1619

Synthese und Reaktionen optisch aktiver Cyanhydrine

J. P. Collman*,
P. S. Wagenknecht,
J. E. Hutchison 1620–1639

Cofaciale Bis(metallo)diporphyrine als potentielle molekulare Katalysatoren für Mehrelektronenreduktionen und -oxidationen kleiner Moleküle

Mit einem Dreieck und der Konkurrenz der π -Donorliganden um π -Bindungsanteile kann man einfach die Orientierung von Alken-, Alkin- und Alkylidenliganden in tetraedrischen Komplexen erklären. In Komplexen wie 1 mit zwei starken π -Donoren (Cp- und NR-Ligand) richten sich z.B. Alkene stets auf den schwächsten π -Donor (PMe₃-Ligand) hin aus. Mit wenigen simplen Regeln kann man eine Skala der Ligandendonorstärken aufstellen und auch Strukturvorhersagen treffen.



HIGHLIGHTS

Die schnelle Identifizierung von Funktionsmolekülen, die gezielt supramolekulare Wechselwirkungen eingehen, ist ein zentrales Problem beim Screening von Verbindungsbibliotheken. Die von Still et al. entwickelte Binärcodierung ermöglicht nach einem einfachen Codierungsschema die Strukturzuordnung „aktiver“ Verbindungen, und zwar unabhängig von der verwendeten Synthesechemie. Die Tragfähigkeit des Konzepts ist bereits erwiesen, die Vorteile werden jedoch erst bei Bibliotheken kleiner organischer Moleküle voll zum Tragen kommen.

Linear wie CO₂ sind in der Regel seine anionischen Analoga NBN³⁻ und CBN⁴⁻ sowie die zu CS₂ analogen Ionen SNS⁺, PCS⁻ und PBP³⁻. Durch Kristallstrukturanalysen konnten viele der durch quantenchemische Rechnungen erhaltenen Befunde bestätigt werden, und man ist ermutigt, weitere isoelektronische Analoga zu synthetisieren.

V. C. Gibson* 1640–1648

Liganden als „Kompaßnadeln“: Rückschlüsse aus der Orientierung von Alken-, Alkin- und Alkylidenliganden auf das π -Bindungssystem bei tetraedrischen Übergangsmetallkomplexen

P. Eckes* 1649–1651

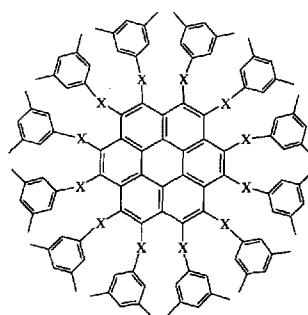
Binäre Codierung von Verbindungsbibliotheken

T. M. Klapötke* 1651–1652

Neue ionische isoelektronische Analoga von CO₂ und CS₂

ZUSCHRIFTEN

Die erste vielseitige Wirtverbindung auf Coronenbasis ist der Dodecathioether 1, dessen Struktur am hochkristallinen Addukt mit 1,4-Dioxan aufgeklärt wurde. Er liegt in der neuartigen, C₃-symmetrischen aabbaabbaabb-Konformation vor.

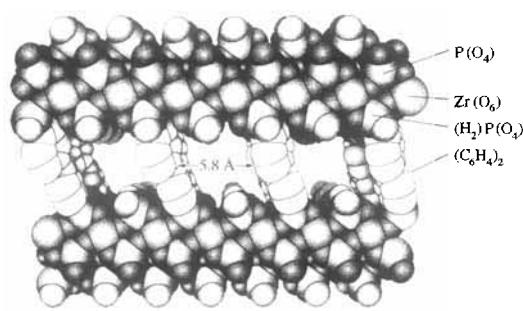


1, X = S

G. A. Downing, C. S. Frampton,
D. D. MacNicol*,
P. R. Mallinson 1653–1655

Trigonale Symmetrie als Element zum Design von Wirtmolekülen; die Konformation von Dodecakis(3,5-dimethylphenylthio)-coronen im Addukt mit 1,4-Dioxan

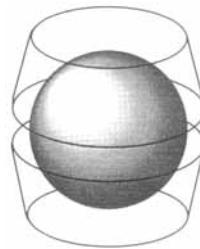
Das computergenerierte Strukturmodell rechts zeigt deutlich die Zwischenschicht-Mikroporosität ($V_{\text{mikrop.}} = 0.12 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) des hier vorgestellten kovalent verstreuten γ -Zirconiumphosphat-diphosphonats. Damit könnte dieser Verbindungstyp als Molekularsieb oder für die formselektive Katalyse interessant sein. Die Verstrebung wurde durch eine einfache topotaktische Reaktion erreicht.



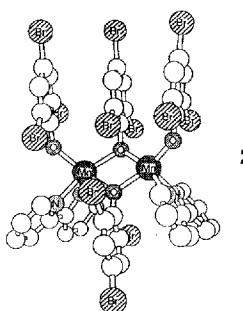
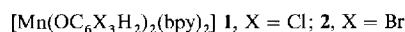
G. Alberti*, F. Marmottini,
S. Murcia-Mascarós,
R. Vivani 1655–1658

Synthese und vorläufige Charakterisierung eines kovalent verstreuten Zirconiumphosphat-diphosphonats mit Zwischenschicht-Mikroporosität

Durch Charge-Transfer-Wechselwirkungen wird der 1:2-Komplex (schematische Darstellung rechts) aus C_{60} und γ -Cyclodextrin stabilisiert. Dieses Ergebnis ist auch für die molekulare Erkennung von C_{60} durch hydrophobe Taschen an aktiven Stellen von Enzymen von Bedeutung, da bekannt ist, daß C_{60} -Derivate z.B. die HIV-1-Protease inhibieren.



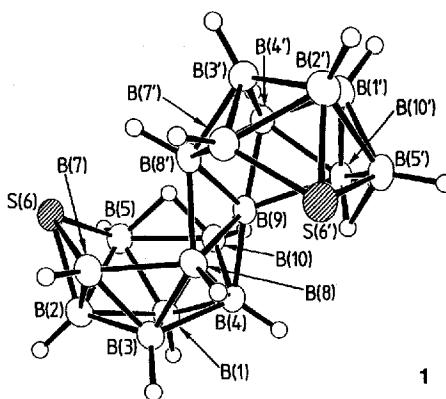
Intra- und intermolekulare ferromagnetische Wechselwirkungen kennzeichnen die dimeren Mangankomplexe **1** und **2**. Dieses unerwartete Verhalten ist auf π - π -Wechselwirkungen zwischen den Phenoxyliganden, innerhalb der im Kristall vorliegenden Ketten und bei **2** zusätzlich zwischen den Bromatomen benachbarter Ketten zurückzuführen. Diese Befunde sollten beim Design molekularer magnetischer Materialien nützlich sein.



Z. Yoshida*, H. Takekuma,
S. Takekuma,
Y. Matsubara 1658–1660

Molekulare Erkennung von C_{60} mit γ -Cyclodextrin

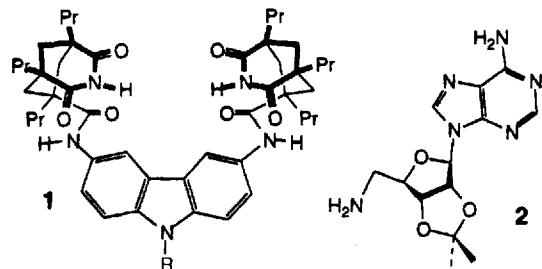
Eine neue Art der Verknüpfung polyedrischer Borane ist im Titelanion **1** realisiert: Die Struktur von **1** kann man sich aufgebaut denken aus zwei über zwei gemeinsame Ecken verknüpften *arachno*- B_9S - und $-\text{B}_{10}\text{S}$ -Subclustern. **1** entsteht als PPPh_4^+ -Salz aus *anti*- $\text{B}_{18}\text{H}_{22}$ durch Umsetzung mit NaH in THF und anschließende Behandlung mit Schwefel.



T. Jelinek, J. D. Kennedy*,
B. Štibr,
M. Thornton-Pett 1663–1665

Chemie makropolyedrischer Borcluster:
Isolierung und Charakterisierung des ersten
makropolyedrischen Thiaborans, des
Anions $[9,9'\text{-S}_2\text{B}_{17}\text{H}_{18}]^-$ vom *arachno*-Typ

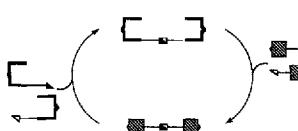
Das Ganze ist mehr als die Summe der Teile – dies gilt für das neue replizierende System aus **1** und **2**, das sich durch eine sehr hohe Affinität zwischen den komplementären Komponenten auszeichnet. In diesen Systemen laufen alle Reaktionen über Komplexe ab, was den Einfluß von Hintergrundreaktionen minimiert. Das System wirkt autokatalytisch; die Autokatalyse röhrt allein von Templateffekten und nicht von den einzelnen Wirkungen der funktionellen Gruppen her. $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOC}_6\text{F}_5$.



M. M. Conn, E. A. Wintner,
J. Rebek, Jr.* 1665–1667

Templateffekte bei neuartigen selbstreplizierenden Molekülen

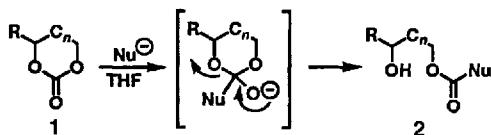
Komplementäre Oberflächen und reaktive Funktionalitäten sind die Zutaten für ein System, das den zweistufigen Prozeß der DNA-Replikation nachahmt. Zwei Kupplungsreaktionen liefern dabei Produkte, die als Template für die jeweils andere Reaktion dienen (schematische Darstellung rechts).



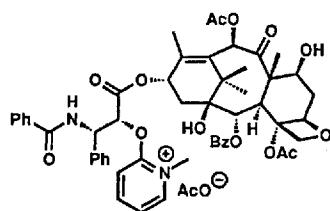
R. J. Pieters, I. Huc,
J. Rebek, Jr.* 1667–1669

Reziproke Templateffekte in einem Replikationszyklus

Regioselektiv führt die nucleophile Ringöffnung cyclischer Carbonate **1** zum weniger substituierten Ester **2**. Bei Molekülen mit mehreren Carbonylgruppen ist die Reaktion zudem chemoselektiv: Bei einer Taxol-Vorstufe wurde die Carbonatgruppe und nicht eine der drei weiteren Carbonylgruppen angegriffen; die gebildeten Ester wurden zu unterschiedlich cytotoxischen Taxol-Analoga umgesetzt.



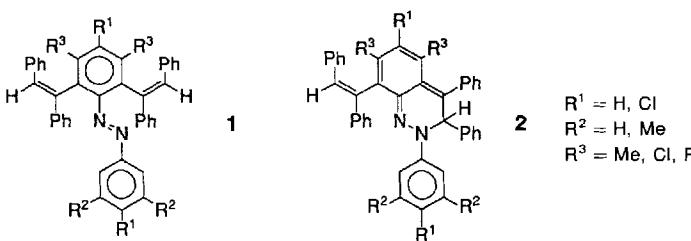
In vitro und in vivo besser wirksam gegen Tumore als die Stammverbindung Taxol – das ist Taxol-2'-MPA **1**. Dieses Derivat ist darüber hinaus noch wasserlöslich, womit die bei der Formulierung von Taxol auftretenden Komplikationen vermieden werden können.



K. C. Nicolaou*,
E. A. Couladouros,
P. G. Nantermet, J. Renaud,
R. K. Guy,
W. Wrasidlo 1669–1671

Synthese von C-2-analogen Taxolen

Das Substitutionsmuster entscheidet darüber, ob bei der cobaltkatalysierten, lösungsmittelfreien Umsetzung von Azoverbindungen mit Diphenylacetylen die Distilbenylazoverbindungen **1** oder ihre Folgeprodukte, die Dihydrocinnoline **2**, isoliert werden. Bei einigen Derivaten besteht ein photochromes Gleichgewicht zwischen den beiden Formen.

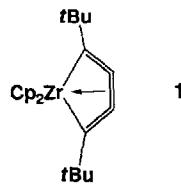


1
2
 $R^1 = H, Cl$
 $R^2 = H, Me$
 $R^3 = Me, Cl, F$

G. Halbritter, F. Knoch,
A. Wolski, H. Kisch* 1676–1678

Funktionalisierung aromatischer Azoverbindungen durch cobaltkatalysierte, regioselektive Doppeladdition von Tolan: 2,6-Distilbenylazobenzole und 2,3-Dihydrocinnoline

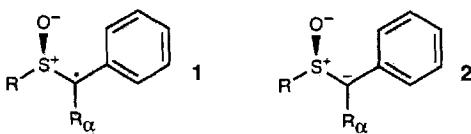
Unerwartet war das Ergebnis der Reaktion von „ Cp_2Zr “ mit Di-*tert*-butylbutadiin: Es entstand **1**, das kleinste mögliche cyclische Cumulen. Andere disubstituierte Butadiine reagierten mit „ Cp_2M “ unter Bindungsspaltung, Dimerisierung oder Bildung von Zweikernkomplexen.



U. Rosenthal*, A. Ohff,
W. Baumann, R. Kempe, A. Tillack,
V. V. Burlakov 1678–1680

Synthese und Struktur des kleinsten bekannten cyclischen Cumulens; Umsetzung von 1,3-Diinen mit Zirconocenkomplexen

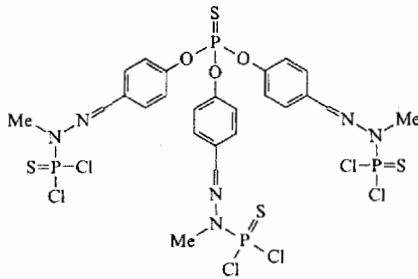
Die umgekehrte relative Konfiguration ist das Resultat der radikalischen Deuterierung von sulfinylierten Benzylradikalen wie **1** in Gegenwart sterisch anspruchsvoller Lewis-Säuren (Methylaluminiumdiphenoxide), wenn man es mit dem der Deuterierung der deprotonierten Sulfoxide **2** vergleicht.



P. Renaud*, T. Bourquard,
M. Gerster,
N. Moufid 1680–1682

Stereoselektive Reaktionen sulfinylierter Benzylradikale: der Einfluß von Lösungsmittel und Lewis-Säuren

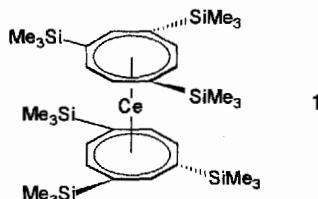
Bis zur vierten Generation sind neutrale, phosphorhaltige Dendrimere auf dem hier beschriebenen Weg in guten Ausbeuten zugänglich. Als einzige Nebenprodukte entstehen NaCl und H₂O, und die Produkte enthalten hochreaktive Funktionalitäten an der Peripherie. Rechts ist das Dendrimer der ersten Generation gezeigt.



N. Launay, A.-M. Caminade,
R. Lahana,
J.-P. Majoral* 1682–1684

Ein allgemeiner Zugang zu neutralen, phosphorhaltigen Dendrimeren

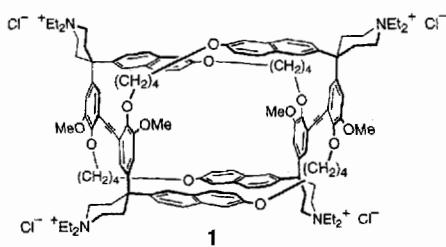
Hervorragend löslich, kurzzeitig an Luft handhabbar und thermisch stabiler als erwartet sind Ce^{IV}-Komplexe wie **1** mit dem Me₃Si-substituierten Cyclooctatetraen-Dianon als Liganden, bei denen das Metallatom durch eine organische Hülle gut sterisch abgeschirmt ist. Jetzt ist der Weg zur Untersuchung dieser Substanzklasse frei.



U. Kilimann, R. Herbst-Irmer,
D. Stalke,
F. T. Edelmann* 1684–1687

Ein effizienter Zugang zu Organocer(IV)-Komplexen: Synthese und Struktur von Bis[1,3,6-tris(trimethylsilyl)-cyclooctatetraen]cer(IV)

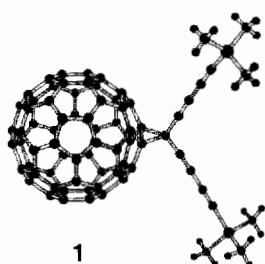
Ein neuer Therapieansatz für die Bekämpfung der Arteriosklerose? Das chirale, D₂-symmetrische Cyclophanan **1** ist ein selektiver Rezeptor für Cholesterin in Wasser und löst das schwerlösliche, feste Steroid effizient durch Einschlüsse-Komplexbildung. Der 9 × 13 × 11 Å große Hohlraum von **1** ist bezüglich der Form und Hydrophobie ideal für Steroide.



B. R. Peterson,
F. Diederich* 1688–1690

Lösen von Cholesterin in Wasser mit Hilfe eines synthetischen Rezeptors

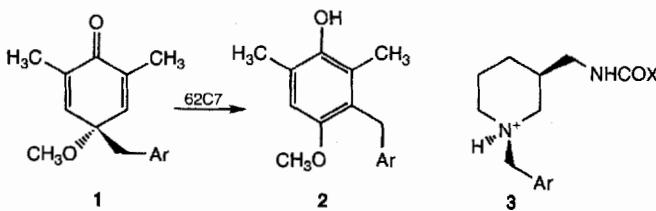
Unter Erhaltung der transanularen Bindung wird eine 6-6-Bindung von C₆₀ methanoüberbrückt. Mit der akkurate Bestimmung der Struktur **1** der Titelverbindung im Kristall wurde dies endgültig bewiesen und eine kontrovers geführte Diskussion beendet. Die Länge dieser 6-6-Bindung beträgt 1.574(3) Å.



H. L. Anderson, C. Boudon,
F. Diederich*, J.-P. Gisselbrecht,
M. Gross*,
P. Seiler* 1691–1694

61,61-Bis(trimethylsilylbutadiinyl)-1,2-dihydro-1,2-methanofulleren[60]: Kristallstruktur bei 100 K und elektrochemische Umwandlung in ein leitfähiges Polymer

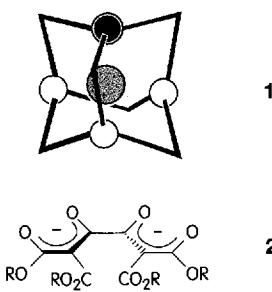
Den **Übergangszustand der Dienon-Phenol-Umlagerung** von **1** in **2** imitiert das Hapten **3**. Durch eine Immunreaktion mit **3** konnte ein Antikörper (62C7) gewonnen werden, der die **1** → **2**-Umlagerung effizient katalysiert. Dabei konnte gezeigt werden, daß 62C7 nicht einfach ein Säurekatalysator ist, sondern die Ladungsverteilung im Übergangszustand stabilisiert. – Ar = C₆H₄CONH(CH₂)₂OH; X steht für die Brücke zum Trägerprotein.



Y. Chen, J.-L. Reymond*,
R. A. Lerner* 1694–1696

Eine Antikörper-katalysierte 1,2-Umlagerung unter Beteiligung von C-C-Bindungen

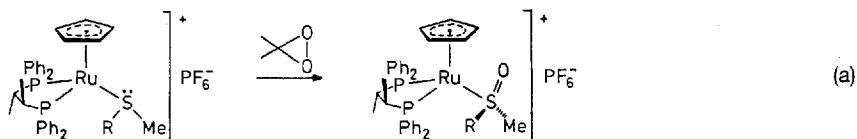
In einer **simpelen Eintopfreaktion** sind die Wirt-Gast-Verbindungen **1** (weiße Kugeln = Fe^{III}, schwarze = Fe^{II}, graue = NH₄⁺, abgewinkelte Stäbe = **2**) in Gramm-Mengen durch Selbstorganisation zugänglich. Sie sind die einzigen vollständig charakterisierten Redoxisomere, deren Cyclovoltammogramme vier quasireversible Wellen aufweisen und deren gemischtvalenter Charakter durch Mößbauer-Spektren belegt ist. Die endohedrale Komplexxierung von jeweils einem NH₄⁺-Ion in **1** ist röntgenographisch gesichert.



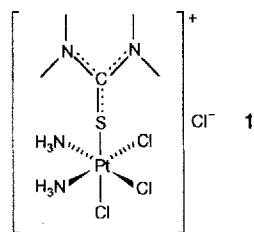
R. W. Saalfrank*, R. Burak, A. Breit,
D. Stalke, R. Herbst-Irmer, J. Daub,
M. Porsch, E. Bill, M. Müther,
A. X. Trautwein 1697–1699

Gemischtvalente, tetranucleare Eisenchelatkomplexe als Endorezeptoren: Ladungskompensation durch Kationen-Einschluß

Eine **neue Variante der asymmetrischen Oxidation** von prochiralen Thioethern liefert chirale Sulfoxide in bis zu 98% *de*. Dazu wird der Thioether zuerst an ein enantiomerenreines Komplexfragment koordiniert und anschließend in der Koordinationsphäre mit Dimethyldioxiran oxidiert [Gl. (a)]. Die Abspaltung des Sulfoxids verläuft problemlos mit NaI.



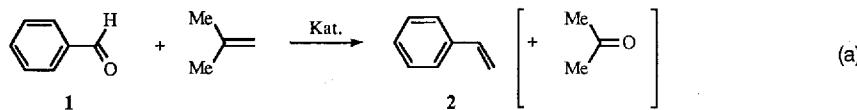
Durch **oxidative Addition** an den Antitumorwirkstoff Cisplatin ist der Pt^{IV}-Komplex **1** zugänglich, in dem 1,1,3,3-Tetramethylthiobornstoff an Platin koordiniert. Die Strukturaufklärung gelang vor allem dank der eindrucksvollen Möglichkeiten der hochauflösenden ¹H- und ¹⁹⁵Pt-NMR-Spektroskopie sowie durch die Analyse des IR-Spektrums.



U. Bierbach*,
J. Reedijk* 1701–1703

Ein ungewöhnlicher Weg zu potentiellen Platin-Antitumorverbindungen: Synthese, Reaktivität und spektroskopische Eigenschaften des Pt^{IV}-Komplexes *fac*-[PtCl₃(NH₃)₂L]Cl

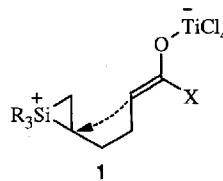
Nicht nur **mechanistisch interessant**, sondern auch präparativ reizvoll – beispielsweise wegen billiger Ausgangsverbindungen – ist die hier erstmals beschriebene, durch Lewis-Säuren katalysierte Olefinierung von Aldehyden wie **1** zu Styrol **2** im Eintopfverfahren [Gl. (a)].



H.-P. van Schaik, R.-J. Vijn,
F. Bickelhaupt* 1703–1704

Säurekatalysierte Olefinierung von Benzaldehyd

Eine **dritte Möglichkeit für Allylsilane**, mit α,β -unge-sättigten Carbonylverbindungen zu reagieren, ist – neben der Sakurai-Reaktion und der [3 + 2]-Cycloaddition – die Titelreaktion. Über eine Siliranium-Ion-Zwischenstufe **1** werden hierbei regioselektiv Silylmethylcyclobutane gebildet. Mit Pro-pinsäuremethylester sind darüber hinaus in einer Eintopfreaktion Bicyclo[2.2.0]hexane zugänglich.



H.-J. Knölker*, G. Baum,
R. Graf 1705–1707

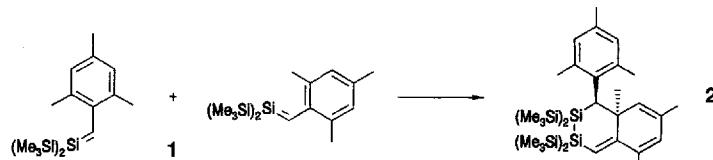
Lewis-Säure-vermittelte [2 + 2]-Cycloaddition von Allylsilanen an ungesättigte Ester: eine neuartige Methode zum Aufbau von Cyclobutanen

Theorie und Praxis stimmen überein: Festkörper-NMR-Untersuchungen an organischen Verbindungen mit CH₂Cl-, CHCl₂- und CCl₃-Gruppen zeigen, daß dipolare Restkopplungen zwischen ¹³C- und ^{35,37}Cl- sowie ³⁷Cl-Kernen die Signalaufspaltungen in Abhängigkeit von der Magnetfeldstärke *B* beeinflussen. Sind die molekularen Bewegungen langsam genug, ergibt z.B. ein durch ein Cl-Atom beeinflußter C-Kern bei *B* > 5 T ein symmetrisches Dublett, bei *B* < 5 T ein asymmetrisches Triplet.

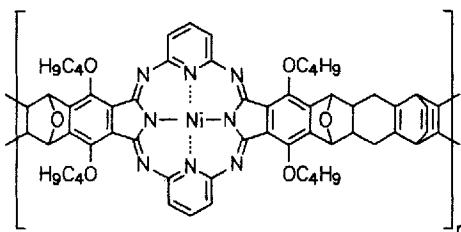
S. H. Alarcón, A. C. Olivieri*,
S. A. Carss,
R. K. Harris 1708–1709

Auswirkung der dipolaren ^{35,37}Cl, ¹³C- Restkopplung auf die bei unterschiedlichen Temperaturen aufgenommenen ¹³C-CP/MAS-NMR-Spektren fester, chlorierter Natriumacetate

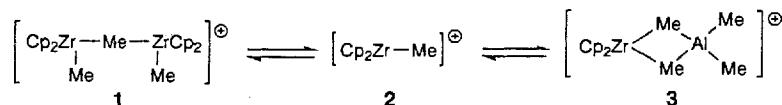
Als En und auch als Dien unter Einbeziehung des Mesitylsubstituenten fungiert formal das instabile Silen **1**, das in Abwesenheit von Absangreagentien in einer unüblichen [2+4]-Reaktion zu **2** dimerisiert, sobald es aus $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}-\text{C}(\text{OH})\text{Mes}$ hergestellt wird.



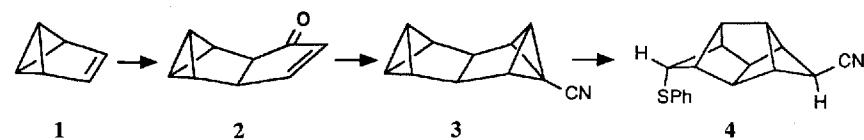
Bandoligomere mit Metallomakrocyclen als Strukturfragmenten (Formel rechts) wurden erstmals gezielt synthetisiert. Die Oligomere enthalten drei, fünf oder sieben Nickelatome, das Polymer mindestens neun.



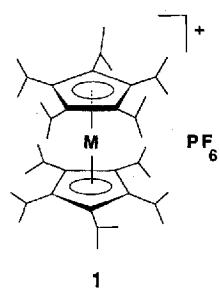
Der reaktive kationische 14-Elektronen-Komplex **2** läßt sich durch Bildung methylverbrückter Zweikernkomplexe der Typen **1** und **3** stabilisieren. Die Verbindungen sind hochaktive Katalysatoren für die Polymerisation von Ethylen und Propylen. Wie für das gezeigte Dissoziationsgleichgewicht zu erwarten, erweisen sich neutrale Alkylmetallverbindungen im Überschuß als Inhibitoren; so nimmt die Aktivität von **3** mit steigender AlMe_3 -Konzentration deutlich ab.



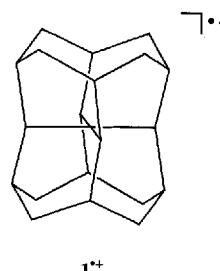
Zwei eng benachbarte Bicyclobutan-Einheiten enthält der neue Hexacyclus **3**. Dies führt zu einer transanularen Reaktion bei der radikalischen Addition von Thiophenol unter Bildung des Käfigs **4**. Ausgehend von Benzvalen **1** umfaßt der Weg zu **3** fünf Stufen; die erste (**1** → **2**) ist eine Pauson-Khand-Reaktion.



Nur mit einem Metall aus der zweiten Reihe der Übergangselemente als Zentralatom lassen sich Decamethylmetallocene $[\text{M}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2]$ erschöpfend zu Decaisopropylmetallocenen **1** methylieren. Der entsprechende Rhodiumkomplex, $\text{M} = \text{Rh}$, kann in 55% Ausbeute isoliert werden; bei der analogen Umsetzung des Co-Sandwichkomplexes lassen sich maximal 14 Methylgruppen einführen.



So leicht ionisierbar wie Lithium oder Natrium ist Octaplan **1**, wie nun erstmals durch ab-initio-Rechnungen bestimmt wurde. Darüber hinaus ergab sich, daß das Radikalkation **1**⁺ eine höhere Symmetrie (C_{4h}) als **1** (S_4) hat und das zentrale C-Atom in **1**⁺ planar tetrakoordiniert ist.



C. Krempner, H. Reinke,
H. Oehme* 1709–1712

Die Bildung und ungewöhnliche Dimerisierung von 2-Mesityl-1,1-bis(trimethylsilyl)silien

M. Rack,
M. Hanack* 1712–1715

Bandpolymere und -oligomere auf Hemiporphyrinbasis

M. Bochmann*,
S. J. Lancaster 1715–1718

Monomer-Dimer-Gleichgewichte in homo- und heterodinuclearen kationischen Alkylzirconiumkomplexen: zur Rolle von Alkylaluminium-Verbindungen bei der Stabilisierung katalytisch aktiver Zentren

M. Christl*, M. Türk,
E.-M. Peters, K. Peters,
H. G. von Schnering 1719–1720

Octahydro-1,2,3:4,5,6-dimethenopentalen-2-carbonitril, das erste Derivat eines noch unbekannten $(\text{CH})_{10}$ -Kohlenwasserstoffs

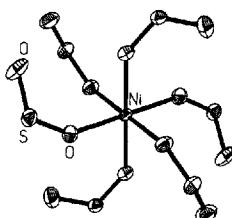
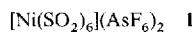
D. Buchholz,
D. Astruc* 1721–1722

Das erste Decaisopropylmetallocen: Ein-topfsynthese von $[\text{Rh}(\text{C}_5\text{iPr}_5)_2]\text{PF}_6$ aus $[\text{Rh}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2]\text{PF}_6$ unter Knüpfung von zwanzig C-C-Bindungen

J. E. Lyons, D. R. Rasmussen,
M. P. McGrath, R. H. Nobes,
L. Radom* 1722–1724

Octaplan: ein gesättigter Kohlenwasserstoff mit ungewöhnlich niedriger Ionisierungsenergie und einem planar-tetrakoordinierten Kohlenstoffatom im Radikalkation

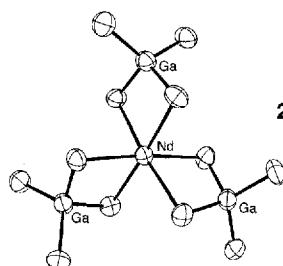
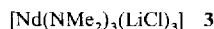
Sechs η^1 -O-koordinierte SO_2 -Liganden, d. h. eine als ungewöhnlich eingestufte Ligandenfunktion, weist das an einen Schlangenstern erinnernde Kation (rechts) des Komplexes **1** auf, der aus Ni-Pulver und AsF_5 in flüssigem SO_2 hergestellt wurde. Bei der analogen Reaktion mit Eisen entsteht *cis*- $[\text{Fe}(\text{SO}_2)_4(\text{FAsF}_5)_2]$.



E. Lork, J. Petersen,
R. Mews* 1724–1725

Synthese und Struktur von
 $[\text{Ni}(\text{SO}_2)_6](\text{AsF}_6)_2$ und $[\text{Fe}(\text{SO}_2)_4(\text{FAsF}_5)_2]$

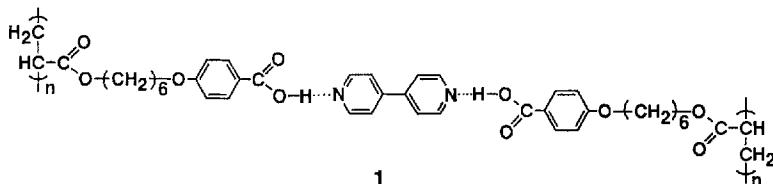
Hexanolösliche Derivate des Neodynamids $\text{Nd}(\text{NMe}_2)_3$ wie **1** oder das vollständig methylausgetauschte **2** entstehen bei der Reaktion von MMe_3 , $\text{M} = \text{Al, Ga}$, mit **3**. Dies ist ein Weg zu löslichen Lanthanoidkomplexen mit kleinen Liganden.



W. J. Evans*, R. Anwander,
R. J. Doedens,
J. W. Ziller 1725–1728

Mit metallhaltigen Brückenbildnern zur löslichen und beständigen Lanthanoidkomplexen mit kleinen Liganden

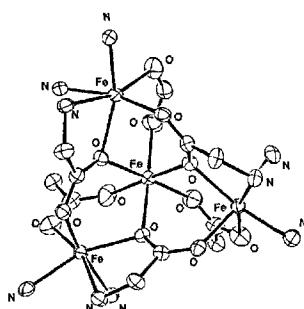
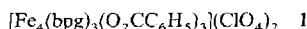
Flüssigkristallines Verhalten über einen weiten Temperaturbereich und reversible Phasenübergänge zeigt das Polymernetzwerk **1**, das durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Benzoësäure- und den Bipyridyleinheiten zusammengehalten wird.



T. Kato*, H. Kihara,
U. Kumar, T. Uryu,
J. M. J. Fréchet* 1728–1730

Aufbau eines flüssigkristallinen Polymerenetzwerks durch Selbstorganisation über intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen

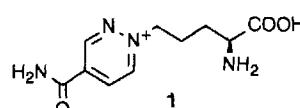
Über einen einzähnigen und zwei zweizähnige Carboxylatoliganden ist das zentrale Fe^{II} -Ion im Kation von **1** (Strukturbild rechts) mit jeweils einem der benachbarten Fe^{II} -Ionen verknüpft. Daraus resultiert ein Komplex mit dreizähliger Symmetrie und schwachen antiferromagnetischen Wechselwirkungen zwischen den Eisenzentren. Entsprechende Aggregate könnten auch bei der Bildung des Ei-senspeicherproteins Ferritin eine Rolle spielen. Hbpg = *N,N*-Bis(2-pyridyl)methylglycin.



S. Ménage, H. Fujii,
M. P. Hendrich,
L. Que, Jr.* 1730–1733

Carboxylatoeisen(II)-Aggregate: ein neuer Fe^{II} -Komplex mit dreizähliger Symmetrie

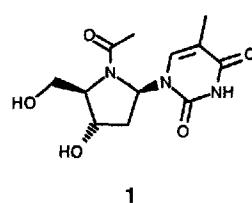
Über einen unerwarteten Aminosäuremetabolismus produziert eine Subspezies des Bodenbakteriums *Streptomyces violaceoniger* das fungizide Antibiotikum Pyridazomycin **1-Cl**. So ergaben Fütterungsversuche mit isotopenmarkierten Vorstufen, daß **1** aus Ornithin, Glycin und wahrscheinlich Oxalacetat aufgebaut wird.



H. Bockholt, J. M. Beale,
J. Rohr* 1733–1735

Biosynthesestudien an Pyridazomycin

Stabiler gegenüber einem enzymatischen Abbau sind Oligonucleotide, wenn sie das Thymidin-Analogon **1** enthalten. Dabei werden ihre Bindungseigenschaften für komplementäre RNA nicht wesentlich verschlechtert, was **1** als Baustein für Antisense-Oligonucleotide interessant macht. Ausgehend von D-Serin konnte **1** in einer 19stufigen Synthese hergestellt werden.

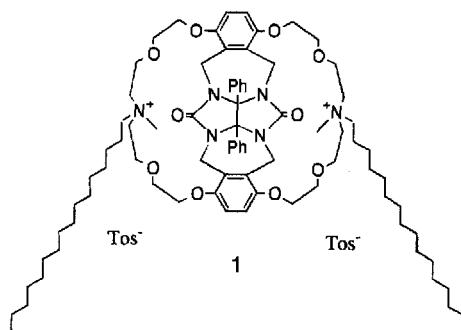


K.-H. Altmann*,
S. M. Freier, U. Pieles,
T. Winkler 1735–1738

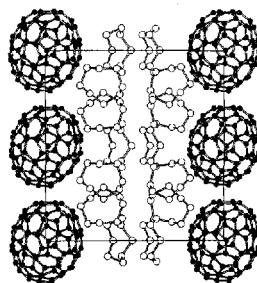
Synthese eines Azathymidins und dessen Einbau in Oligonucleotide

Einen zweistufigen Mechanismus ergaben Pulschemisorptionsuntersuchungen für die seit 1928 bekannte Bildung von Synthesegas aus CH_4 und CO_2 . Im ersten Schritt wird CH_4 an einem $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator in reaktiven Oberflächenkohlenstoff C_s und H_2 zersetzt, im zweiten reagiert C_s mit CO_2 zu CO , wobei noch ungeklärt ist, ob auch dieser Schritt Rh-katalysiert abläuft.

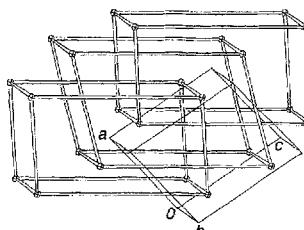
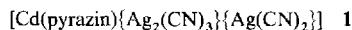
Vesikel mit konkaven Bindungsstellen an der Oberfläche bilden sich, wenn das schalenförmige Amphiphil I in Wasser dispergiert wird. An die Vertiefungen dieser „molekularen Golfbälle“ können Gastmoleküle mit Assoziationskonstanten K_a von $4 \times 10^5 \text{ M}^{-1}$ angelagert werden.



Ein Sandwich-artige Struktur, in der sich Ebenen dichtgepackter C_{76} -Moleküle mit Schichten aus S_8 -Ringen abwechseln (Bild rechts), bildet das Fullerene-Schwefel-Addukt der Formel $\text{C}_{76}(\text{S}_8)_6$. Dies folgt aus einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse der Verbindung. Die Ergebnisse sind in Einklang mit einem D_2 -symmetrischen, chiralen C_{76} -Molekül.



Keine bindenden Wechselwirkungen zwischen den drei miteinander verschlungenen Untergittern, die jeweils aus Koordinationsverbindungen aufgebaut sind – mit diesen zwei Grundprinzipien ist die Struktur von I zu beschreiben (schematisch im Bild rechts). **1** entsteht aus $\text{K}_2[\text{Cd}(\text{CN})_4]$, AgNO_3 und Pyrazin bei pH 10.



M. F. Mark,
W. F. Maier* 1738–1741

Aktiver Oberflächenkohlenstoff – reaktive Zwischenstufe bei der Synthesegaserzeugung aus Methan und Kohlendioxid

A. P. H. J. Schenning, B. de Bruin,
M. C. Feiters*,
R. J. M. Nolte* 1741–1742

Molekulare Golfbälle: Vesikel aus schalenförmigen Wirtmolekülen

R. H. Michel, M. M. Kappes,
P. Adelmann,
G. Roth* 1742–1746

Synthese und Struktur von $\text{C}_{76}(\text{S}_8)_6$: ein erster Schritt zur kristallographischen Untersuchungen der höheren Fullerene

T. Soma, H. Yuge,
T. Iwamoto* 1746–1748

Strukturen mit zwei und drei sich durchdringenden dreidimensionalen Untergittern in $[\text{Cd}(\text{bpy})_2\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}_2]$ bzw. $[\text{Cd}(\text{pyrz})\{\text{Ag}_2(\text{CN})_3\}\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}]$

* Korrespondenzautor

BÜCHER

Biomembranes. Physical Aspects · M. Shmitzky

J.-H. Fuhrhop 1747

Iron-Carbene Complexes · W. Petz

G. Roth 1748

From Small Organic Molecules to Large. A Century of Progress · H. F. Mark

G. B. Kauffman,
L. M. Kauffman 1748

Ein Widerspruch gegen die Buchbesprechung von Boy Cornils

G. Frenking 1750

Moral und Moralisten

B. Cornils 1751

Neue Bücher

1752

Autorenregister und Konkordanz A–147

Neue Produkte A–135

Vorschau A–148

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