

ANGEWANDTE CHEMIE

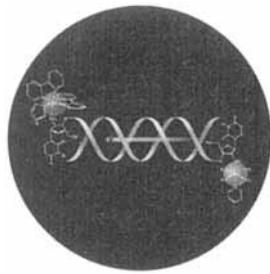
Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

1995
107/3

Seite 271–398

TITELBILD

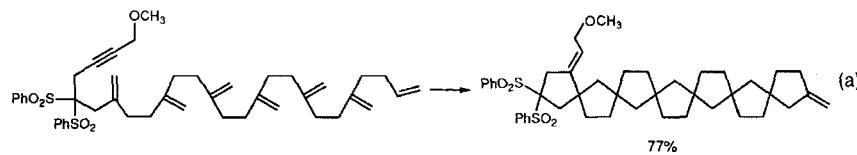
Das Titelbild zeigt schematisch einen intramolekularen Elektronentransfer durch einen DNA-Doppelstrang. An die DNA wurden ortsspezifisch zwei verschiedene redoxaktive Rutheniumkomplexfragmente koordiniert, so daß ein Donor-DNA-Acceptor-System vorliegt. Nach Laser-Anregung läßt sich die Kinetik des intramolekularen Elektronentransfers vom Ru^{II}- zum Ru^{III}-Zentrum durch Messung der Transientenabsorption bestimmen. Von Elektronentransfer-Studien an DNA, die mit Metallkomplexfragmenten modifiziert ist, verspricht man sich unter anderem Erkenntnisse über die Abhängigkeit des Elektronentransfers vom Medium und von der genauen Positionierung von Donor und Acceptor. Mehr über DNA als Elektronentransfermedium berichten T. J. Meade und J. F. Kayyem auf S. 358 ff.



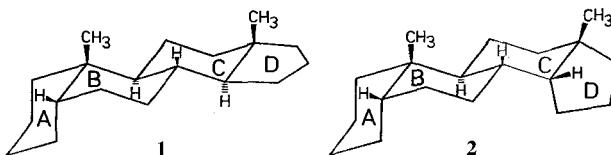
AUFSÄTZE

Inhalt

Alle Eduktatome im Produkt wiederzufinden und weitere Reagentien nur in katalytischen Mengen zu benötigen kennzeichnet die ideale chemische Reaktion. Einen erfolgversprechenden Weg zu diesem Idealzustand zeigt die Verwendung von Übergangsmetallkomplexen zur Katalyse von Additions- und Isomerisierungsreaktionen auf. So gelingt sehr effektiv die Bildung von sieben Ringen aus einer acyclischen Vorstufe in einem Schritt gemäß (a).



Die Analyse der Beziehung zwischen Konfiguration und Wirkung von Steroiden auf der Rezeptorebene hat zu der Entdeckung geführt, daß im Gegensatz zur Lehrmeinung auch C/D-trans-verknüpfte Steroide **1** des Hormontyps die Kontraktilität des Herzens ähnlich wie die C/D-cis-Steroide **2** des Digitalistyps verbessern können und somit erstere als Leitstrukturen für das Design von neuartigen herzwirksamen Wirkstoffen genutzt werden können.



B. M. Trost 285–307

Atomökonomische Synthesen – eine Herausforderung in der Organischen Chemie: die Homogenkatalyse als wegweisende Methode

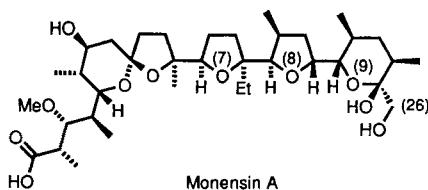
K. R. H. Repke*, R. Megges,

J. Weiland, R. Schön 308–321

Digitalisforschung in Berlin-Buch – Rückblick und Ausblick

Kriterien für die Aromatizität – ein Dauerbrenner: Planarität der Cyclen, gleich lange Bindungen, Stabilisierungsenergien und Zahl der π -Elektronen galten unter anderem als Charakteristika für dieses wichtige Phänomen, aber keines der Merkmale ist allgemeingültig. Schleyer et al. (S. 332 ff. in diesem Heft) gelang es nun mit ab-initio/IGLO-Berechnungen an fünfgliedrigen Heterocyclen, die Kriterien zu korrelieren. Dieses Highlight stellt darüber hinaus die Synthesemethoden und die chemischen Eigenschaften dieser interessanten Verbindungen zusammen.

Auf welchem Weg wird Monensin A biosynthetisiert? Wird ein (*E,E,E*)-Trien erst epoxidiert und das Polyepoxid dann in einer Kaskade von Ringöffnungen und Ringschlüssen in den Naturstoff umgewandelt? Oder wird ein (*Z,Z,Z*)-Trien sukzessive direkt oxidativ zu Monensin A cyclisiert? Neue Ergebnisse von McDonald et al., die Oxidationen von (*Z*)-Dienen mit Pyridiniumchlorochromat durchführten, sprechen für den zweiten Weg.



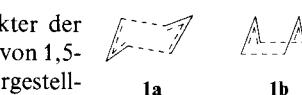
ZUSCHRIFTEN

IGLO-Rechnungen belegen den aromatischen Charakter der Übergangszustände **1a** und **1b** der Cope-Umlagerung von 1,5-Hexadien. Darüber hinaus sprechen auch die hier vorgestellten ab-initio-Rechnungen auf hohem Niveau für einen synchronen, konzertierten Mechanismus ohne wesentlichen di-radikalischen Charakter der Übergangszustände.

Energetische, geometrische und magnetische Kriterien liefern quantitativ gleichlautende Reihenfolgen der (Anti-)Aromatizität der fünfgliedrigen Ringsysteme **1**: Die 6π -Elektronensysteme werden stabilisiert, ihre Bindungslängen einander angeglichen, und die Exaltationen der magnetischen Suszeptibilität sind diamagnetisch. Bei den 4π -Elektronensystemen dagegen findet man Destabilisierung, lokalisierte Einfach- und Doppelbindungen sowie paramagnetische Suszeptibilitätsexaltationen.

Aus sechzehn Thiopheneinheiten besteht das mit 64 Å bislang längste, lineare Oligothiophen **4**. Ebenso wie die kürzeren Homologen **1–3** bildet es auf Oberflächen molekulare Strukturen, die rastertunnelmikroskopisch mit submolekularer Auflösung abgebildet werden konnten. Die Oligomere **1–4** sind als Bausteine für „molekulare Drähte“ anzusehen und dienen als Modellverbindungen für den Ladungstransport in elektrisch leitfähigen Polymeren.

Ein zwölfgliedriger Ring aus Fe^{2+} -Ionen, die in den Zentren von ebenfalls zu einem Cyclus verbundenen, kantenverknüpften Se_4 -Tetraedern angeordnet sind, charakterisiert das Clustergerüst von **1** (Bild rechts ohne Phenylgruppen, Fe-Atome weiß, Se-Atome schraffiert). Glänzende schwarze Kristalle der sich leicht beim Erwärmen zersetzen Verbindung entstehen aus FeCl_3 , PPh_3 und PhSeSiMe_3 .



H. Grützmacher* 323–326

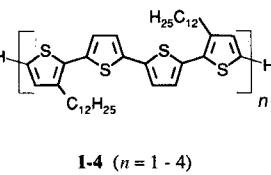
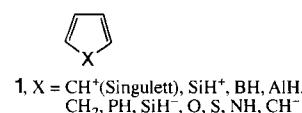
Aromatische und antiaromatische Fünfringe mit Gallium-, Germanium- und Bis-mutzentren: ein kurzer Marsch durch das Periodensystem

U. Koert* 326–328

Oxidative Polycyclisierung contra „Polyepoxidkaskade“: neue Wege in der Polyether(bio)synthese?

H. Jiao, P. von R. Schleyer* 329–332

Der Übergangszustand der Cope-Umlagerung ist nicht diradikalisch; ist er vielleicht aromatisch?

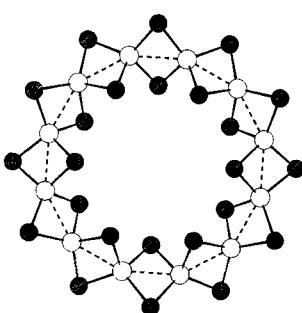


P. von R. Schleyer*, P. K. Freeman, H. Jiao, B. Goldfuß 332–335

Aromatizität und Antiaromatizität in fünfgliedrigen $\text{C}_4\text{H}_4\text{X}$ -Ringsystemen: beschreibbar durch „klassische“ und „magnetische“ Konzepte

P. Bäuerle*, T. Fischer, B. Bidlingmeier, A. Stabel, J. P. Rabe* 335–339

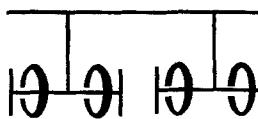
Oligothiophene – immer länger? Synthese, Charakterisierung und rastertunnelmikroskopische Abbildung von homologen, isomerenreinen Oligo(alkylthiophenen)



D. Fenske*, A. Fischer 340–342

Neue Selenolato-verbrückte Cluster von Eisen und Nickel; die Strukturen von $[\text{Fe}_{12}(\text{SePh})_{24}]$ und $\text{Na}_2(\text{POPh}_3)_6][\text{Ni}_{20}\text{Se}_{12}(\text{SeMe})_{10}]$

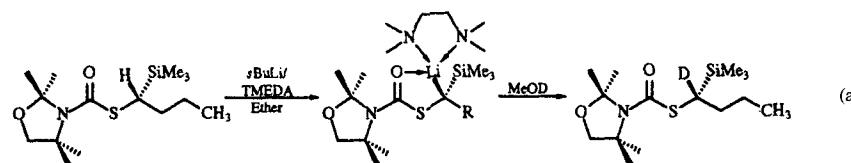
Ein neuer Strukturtyp bei Polyrotaxanen (schematische Darstellung rechts) ist das Ergebnis der Kondensation der freien Säuregruppen einer Dicarbonäure in der Seitenkette eines Polymethacrylates mit einem aminosubstituierten Cyclodextrin-Semirotaxan. Die Struktur des neuartigen Polyrotaxans folgt eindeutig aus NMR-spektroskopischen Untersuchungen und durch vergleichende Studien mit einer Cyclodextrin-freien Modellverbindung.



M. Born, H. Ritter* 342–344

Seitenketten-Polyrotaxane mit Tandemstruktur auf Basis von Cyclodextrinen und einer Polymethacryl-Hauptkette

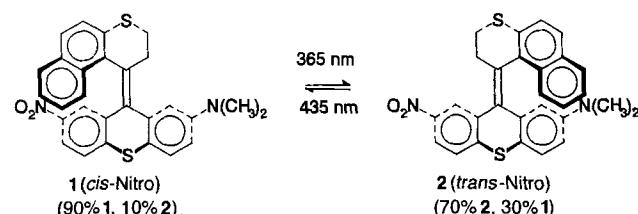
Sterisch anspruchsvolle Substituenten wie SiMe_3 erhöhen die Konfigurationsstabilität chiraler α -Thioalkyllithium-Verbindungen. Erst durch sie werden Reaktionen wie die elektrophile Substitution unter Erhaltung der Konfiguration möglich [siehe z.B. Gl. (a)]. Daß die Alkyllithium-Intermediate aus primären *S*-Alkylthiocarbamaten in der Regel nicht konfigurationsstabil sind, wurde anhand geeigneter deuterierter Verbindungen nachgewiesen.



B. Kaiser, D. Hoppe* 344–346

Bildung und Nachweis enantiomerenreicher und konfigurationsstabil er α -Thioalkyllithium-Verbindungen

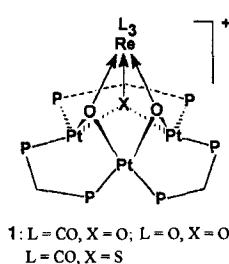
Die reversible Photoisomerisierung der helicalen Thioxanthene **1 und **2****, die zu photostationären Zuständen mit hohen Diastereomerenüberschüssen führt, macht diese Verbindungen zu vielversprechenden Ausgangsmaterialien für die optische Datenspeicherung.



W. F. Jager, J. C. de Jong,
B. de Lange, N. P. M. Huck,
A. Meetsma, B. L. Feringa* 346–349

Ein hoch stereoselektiver optischer Schaltprozeß auf der Basis von Donor-Acceptor-substituierten dissymmetrischen Alkenen

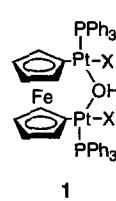
Zwölf Elektronen mehr als das Edukt, jedoch dasselbe Clustergerüst – diese clusterchemische Modifizierung gelang erstmals bei der Synthese der Pt_3Re -Cluster **1** (66 e) aus $[\text{Pt}_3\{\text{Re}(\text{CO})_3\}(\mu\text{-dppm})_3]^+$ (54 e) mit H_2O_2 oder Propensulfid. Modelle für die Wechselwirkung zwischen Sauerstoffliganden und Metallclustern, die bei auf oxidischen Trägern aufgebrachten PtRe-Katalysatoren wichtig sind, könnten die Metall-Sauerstoff-Einheiten in **1** sein.



L. Hao, J. Xiao, J. J. Vittal,
R. J. Puddephatt* 349–351

Modelle für Katalysatoren aus zwei Metallsorten – Pt_3Re -Cluster-Kationen in mehreren Oxidationszuständen

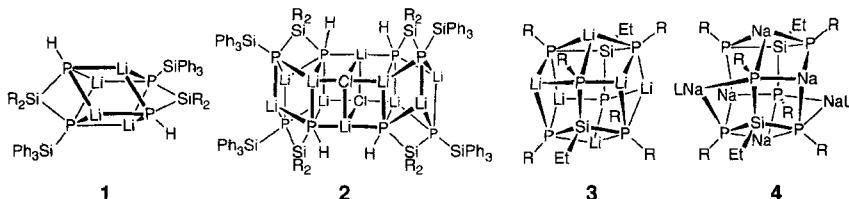
Der paramagnetische μ -Hydroxo-verbrückte Diplatinkomplex **1 (X = Cl)** ist das Ergebnis der Umsetzung der Titelverbindung mit molekularem Sauerstoff und Triphenylphosphan. Die Ferrocen-Einheit in **1** ist nicht einfach nur Abstandshalter zwischen den Pt-Atomen, sondern fungiert als Elektronenpool, wie Umsetzungen mit CO und Pyridin zeigen.



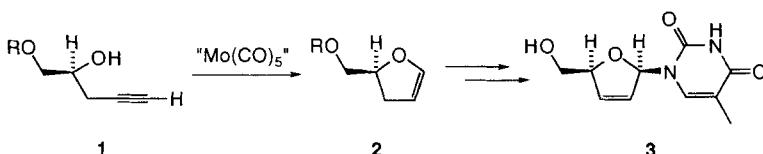
T. Yoshida, S. Tanaka, T. Adachi,
T. Yoshida, K. Onitsuka,
K. Sonogashira* 351–353

Reaktionen von 1,1'-Ferrocendiylbis(chloro[(1,2,5,6- η)-1,5-cyclooctadien])diplatin mit Triarylpophosphanen und molekularem Sauerstoff

Cluster aus Lithium oder Natrium, Phosphor und Silicium bilden die Gerüste der Titelverbindungen **1–4**. Verbindung **2** besteht aus zwei Clustern **1**, die durch einen $(\text{LiCl})_2$ -Ring „verklebt“ sind. **3** und **4** entstehen unter den gleichen Bedingungen; **4** weicht der Ringspannung durch Öffnung des Polyeders aus. Zwei Na-Zentren in **4** sind an jeweils ein Molekül Toluol (L) η^2 -koordiniert. $\text{SiR}_2 = \text{Si}(\text{Bu})\text{Is}$ ($\text{Is} = 2,4,6$ - $i\text{Pr}_3\text{C}_6\text{H}_2$); $\text{PR} = \text{PSi}(\text{Bu})_3$.



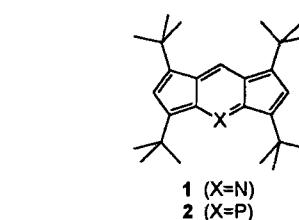
Anti-AIDS-Desoxynucleoside wie Stavudin (d4T) **3** sind nun in einer kurzen (fünf Stufen!) asymmetrischen Synthese zugänglich. Der Schlüsselschritt ist eine $\text{Mo}(\text{CO})_5$ -katalysierte Cycloisomerisierung. Sie liefert ausgehend von **1** den Ether **2** in 80% Ausbeute, den Zuckerbaustein für eine Vielzahl von Nucleosiden. $\text{R} = t\text{BuCO}$.



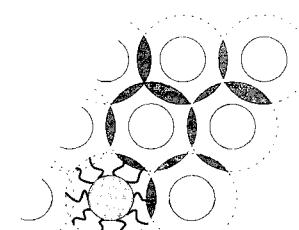
Für einen Elektronentransfer zwischen zwei ca. 21 \AA entfernten Rutheniumzentren, die sich an den Enden eines Octanucleotid-Doppelstrangs befinden, wurde eine Geschwindigkeitskonstante von $1.6(4) \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ bestimmt. Die NH_2 -modifizierten Oligonucleotide wurden durch automatisierte DNA-Synthese unter Verwendung eines geschützten Phosphoramidits von 2'-Amino-2'-desoxyuridin hergestellt, mit einem komplementären Oligonucleotid als Schutzgruppe hybridisiert und dann mit Rutheniumkomplexen umgesetzt. Auf diese Weise wurde der Ru-Komplex nur an die freie NH_2 -Gruppe gebunden.

s-Indacene zeigen die Grenzen der Hückel-Regel auf:

Trotz der formalen Antiaromatizität weisen Ergebnisse neuerer quantenchemischer Rechnungen auf eine π -Elektronendelokalisierung dieser 12π -Systeme hin. Erstmals gelangen nun Synthese und spektroskopische Untersuchung der nicht elektronisch stabilisierten 4-Hetero-s-indacene **1** und **2**.



Das Potential formtreuer Makromoleküle als Bauelemente supramolekularer Architekturen zeigen die hier vorgestellten Reaktionen in LB-Schichten aus Cellulosederivaten. Bei geeignetem Schichtaufbau wird ein zweidimensionales Netz durch Diels-Alder-Reaktion zwischen den Seitenketten im rechts schematisch gezeigten Überlappungsbereich zugänglich.



M. Drieß*, G. Huttner, N. Knopf, H. Pritzkow, L. Zsolnai 354–356

Neuartige Alkalimetallphosphanid-Aggregate 356

F. E. McDonald*, M. M. Gleason 356–358

Asymmetrische Synthese von Stavudin (d4T) und Cordycepin durch Cycloisomerisierung von Alkinylalkoholen zu endocyclischen Enolethern 358

T. J. Meade*, J. F. Kayyem 358–360

Elektronenübertragung in DNA: Ruthenium-Elektronendonor- und -acceptor-komplexe als ortsspezifische Modifikationen doppelsträngiger DNA 360

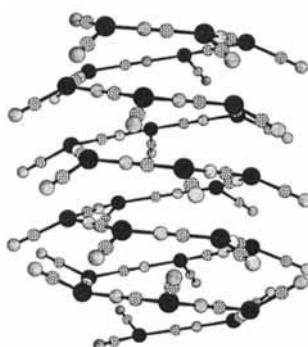
T. S. Balaban, S. Schardt, V. Sturm, K. Hafner* 360–363

1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-4-aza- und 1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-4-phospha-s-indacen 363

M. Seufert, M. Schaub, G. Wenz, G. Wegner* 363–366

Topochemische Aspekte der Erzeugung von vernetzten Strukturen in Langmuir-Blodgett(LB)-Schichtsystemen 366

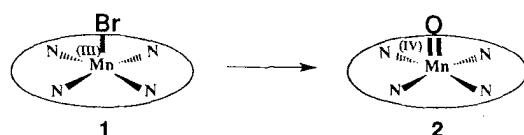
Durch Laserverdampfung von $Zn(CN)_2$ und $Cd(CN)_2$ lässt sich eine Reihe von Anionen $[M_x(CN)_{2x+1}]^-$ erzeugen, die helicale Strukturen bilden, wie Dichtefunktional(DF)-Rechnungen ergaben. Darin sind trigonal-planar koordinierte M-Atome mit je einer terminalen CN-Gruppe über lineare M-CN-M-Brücken verknüpft. Die supramolekularen Helices werden durch Coulomb-Wechselwirkungen zwischen den Windungen stabilisiert. Rechts ist die berechnete Struktur von $[Zn_{27}(CN)_{55}]$ gezeigt ($\bullet = Z$, $\circ = C$, $\otimes = N$)



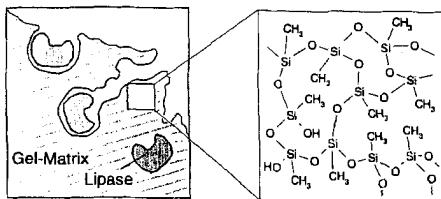
Elektropositive Elemente sind die Voraussetzung für die Realisierung einer Anti-van't Hoff/Le-Bel-Geometrie, wie sie die Verbindungen **1** mit planar-tetrakoordinierten Boratomen im CB_2H -Gerüst zeigen. Diese Verbindungen ergänzen die Palette der Moleküle dieses Strukturtyps um solche ohne Metallatome. $R = CH(SiMe_3)_2$, $R' = 2,3,5,6\text{-Me}_4C_6H$.



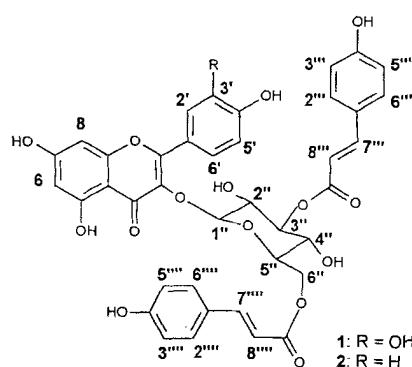
Die $Mn^{IV}=O$ -Einheit im fünffach koordinierten Oxo(porphyrinato)mangan(IV)-Komplex **2**, der durch Oxidation des entsprechenden bromierten Mn^{III} -Komplexes **1** mit Kaliumpercarbonat entsteht, konnte mit Röntgenabsorptionsspektroskopie charakterisiert werden. Die relativ lange $Mn=O$ -Bindung ($1.69 \pm 0.03 \text{ \AA}$) ist wahrscheinlich auf den High-spin-Zustand und die geringe Polarisierbarkeit der halbbesetzten Schale (t_{2g}^3) zurückzuführen.



Alkyltrimethoxysilane liefern viel bessere Wirt-Matrizes für **Lipasen** als Tetramethoxysilan (siehe Bild rechts). Dies belegen die hier vorgestellten Veresterungen mit Lipasen, die in $RSi(OMe)_3$ -Gelen immobilisiert vorlagen, als Katalysatoren. Diese heterogenen Biokatalysatoren sind leicht wiederverwendbar und sollten sich auch für kontinuierliche Prozesse eignen.



Diacylierte Flavonolglycoside sind die **Antwort** von Kiefernkeimlingen auf UV-B-Strahlung. Die beiden induzierten Verbindungen **1** und **2** haben ihr Absorptionsmaximum bei 315 nm ($\epsilon = 50\,300$) genau im Bereich der UV-B-Strahlung ($290\text{--}320 \text{ nm}$), sind in der Epidermis kompartimentiert und schützen bei gleicher Molarität deutlich besser als die monoacylierten Analoga.



I. Dance*, P. A. W. Dean,
K. Fisher 366–368

Selbstorganisation von Zink- und Cadmiumcyaniden $[M_x(CN)_{2x+1}]^-$, $x \leq 27$, zu Helicates

M. Menzel, D. Steiner, H.-J. Winkler,
D. Schweikart, S. Mehle, S. Fau,
G. Frenking, W. Massa,
A. Berndt* 368–370

Verbindungen mit planar-tetrakoordinierten Boratomen: Anti-van't Hoff/Le-Bel-Geometrie ohne Metallzentren

K. Ayougou, E. Bill, J. M. Charnock,
C. D. Garner*, D. Mandon,
A. X. Trautwein*, R. Weiss*,
H. Winkler 370–373

Charakterisierung eines Oxo(porphyrinato)mangan(IV)-Komplexes mit Röntgenabsorptionsspektroskopie

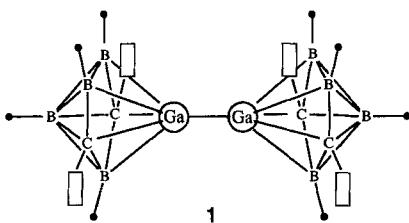
M. T. Reetz*, A. Zonta,
J. Simpelkamp 373–376

Effiziente heterogene Biokatalysatoren durch den Einschluß von Lipasen in hydrophoben Sol-Gel-Materialien

T. P. Jungblut, J.-P. Schnitzler,
W. Heller*, N. Hertkorn,
J. W. Metzger, W. Szymczak,
H. Sandermann, Jr. 376–378

Die Strukturen UV-B-induzierter Sonnenschutzpigmente der Kiefer (*Pinus sylvestris* L.)

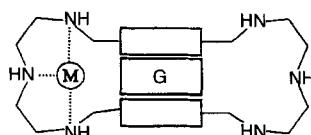
Eine sehr kurze Ga-Ga-Bindung, die durch die Carboraneinheiten stabilisiert wird, enthält das luft- und feuchtigkeitsempfindliche, gut lösliche Digallan **1**. Die Fünfringe der Carboransubstituenten sind etwas gekippt an das jeweilige Ga-Atom koordiniert. ● = H, □ = SiMe₃.



A. K. Saxena, H. Zhang,
J. A. Maguire, N. S. Hosmane*,
A. H. Cowley* 378–380

Überraschende Bildung eines Carboransubstituierten Digallans

Die zu einem aromatischen Gastmolekül räumlich passende Cavität kann bei bestimmten Polyazacyclophanen durch Kontraktion eines Hohlraums erreicht werden, die ihrerseits durch Bindung von Metallkationen eingeleitet wird. Durch fluoreszenzspektroskopische Messungen mit geeigneten Indikatoren können die erwarteten kooperativen Effekte quantifiziert werden, was neue Möglichkeiten für die Detektion z.B. von Zink-Ionen in wässriger Lösung eröffnet. Der Ternärkomplex aus Ligand, Metall-Ion M und Gast G ist rechts schematisch dargestellt.



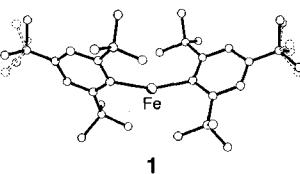
R. Baldes, H.-J. Schneider* 380–383

Komplexe aus Polyazacyclophanen, Fluoreszenzindikatoren und Metallkationen – ein Beispiel für Allosterie durch Ringkontraktion

Reizvolle Untersuchungsobjekte, auch für die Theoretische Chemie, sind die η^2 -Diwasserstoffkomplexe. Die M-H₂-Bindungsenergien der Komplexe [M(CO)₅(H₂)] (M = Cr, Mo, W) wurden auf CCSD(T)/MP2-Niveau zu 15.9 (M = Cr), 12.8 (M = Mo) und 16.3 kcal mol⁻¹ (M = W) berechnet. Die CDA-Methode charakterisiert H₂ als starken σ -Donor und moderaten π -Acceptor. Die topologische Analyse der Elektronendichte ergibt eine cyclische Struktur der M-H₂-Einheit.

Überraschend thermisch beständig ist der erste monomere, homoleptische Diaryleisen(II)-Komplex **1**, da sein Fe-Zentrum sehr gut durch die sterisch anspruchsvollen Liganden abgeschirmt ist. Das magnetische Moment von 4.77 μ_B deutet auf einen High-spin-Zustand des luft- und feuchtigkeitsempfindlichen, gut löslichen Komplexes hin.

[Fe(2,4,6-*t*Bu₃C₆H₂)] **1**



S. Dapprich, G. Frenking* 383–386

Struktur und Bindungsverhältnisse der Übergangsmetall-Diwasserstoffkomplexe [M(CO)₅(H₂)] (M = Cr, Mo, W)

H. Müller, W. Seidel*,
H. Görls 386–387

Fe(2,4,6-*t*Bu₃C₆H₂)₂, eine monomere Diaryleisen(II)-Verbindung mit Koordinationszahl zwei

* Korrespondenzautor

BÜCHER

Crystallography Made Crystal Clear. A Guide for Users of Macromolecular Models · G. Rhodes

W. Saenger 389

Symmetrie und Struktur in der Chemie · D. Steinborn

E. Koch 389

Introduction to Molecular Cloning Techniques · G. Lucotte, F. Baneyx

M. Famulok 390

Leaving No Stone Unturned. Pathways in Organometallic Chemistry · F. G. A. Stone

G. B. Kauffman, L. M. Kauffman 391

Autorenregister und Konkordanz 395

Stichwortregister 394

Vorschau 396

Neue Produkte 281

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