

# ANGEWANDTE CHEMIE

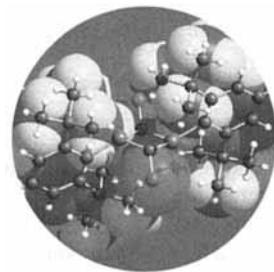
Herausgegeben  
von der Gesellschaft  
Deutscher Chemiker

1995  
107/5

Seite 547–662

## TITELBILD

Das Titelbild zeigt überlagerte Ausschnitte aus dem Kugel-Stab- und Kalottenmodell des ersten stabilen 1,3-Diphosphacyclobutan-2,4-diyls ( $\text{Ar-PC-Cl}_2$ ) ( $\text{Ar} = 2,4,6-t\text{BuC}_6\text{H}_2$ ; P violett, Cl grün, C schwarz, H weiß). Die Struktur des Moleküls ist durch einen planaren Vierring und jeweils *trans*-angeordnete Substituenten charakterisiert, und es kann als geöffnete Form des entsprechenden Bicyclobutans angesehen werden. Der Singulett-Grundzustand des Moleküls wird nach ab-initio-Rechnungen durch Wechselwirkungen der ungepaarten Elektronen an den C-Atomen mit den freien Elektronenpaaren an den P-Atomen stabilisiert. Mehr über diesen theoretisch interessanten Heterocyclus berichten E. Niecke et al. auf den Seiten 640 ff. Das Titelbild wurde von Herrn U. Haberl mit dem Programm Schakal auf einer IBM-Workstation erstellt.



## AUFSÄTZE

Inhalt

**Binäre Nichtmetallazide** sind außer von Wasserstoff auch von Elementen der 13. bis 17. Gruppe beschrieben. Als endotherme und explosive Spezies sind solche Molekülverbindungen bereits seit längerer Zeit bekannt, allerdings gelang es erst in den letzten Jahren, auch die Strukturen durch Mikrowellenspektroskopie sowie durch Röntgen- und Elektronenbeugung aufzuklären. Neben  $\text{HN}_3$  und  $\text{H}_2\text{N}_3^+$  wurden besonders die Halogenazide  $\text{XN}_3$  ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) sowie die ionischen Iodazid-Derivate  $\text{I}_2\text{N}_3^+, \text{I}(\text{N}_3)_2^+$  und  $\text{I}(\text{N}_3)_2^-$  in jüngster Zeit durch Kombination von experimentellen und theoretischen Studien näher charakterisiert.

I. C. Tornieporth-Oetting\*,  
T. M. Klapötke\* ..... 559–568

Kovalente anorganische Azide

**Die räumliche Struktur von Kohlenhydraten** ist entscheidend für deren molekulare Erkennung. Sie wird durch den anomeren und den *exo*-anomeren Effekt, die Orientierung der Hydroxygruppen und die Wechselwirkung von geladenen Gruppen beeinflusst. Die Verfügbarkeit einer breiten Palette von Monosacchariden und ihrer Analoga für die Synthese von komplexen Oligosacchariden, deren Strukturen und Wechselwirkungen mit Rezeptoren sind grundlegende Voraussetzungen für ein Verständnis der Erkennungsprozesse, an denen Kohlenhydrate beteiligt sind. Enzymatische und chemoenzymatische Methoden für die Synthese von Oligosacchariden und ihren Analoga, z.B. von solchen, die für die Erkennung von E-Selectin geeignet sind, stehen dabei im Vordergrund. So können auch Strategien zur Inhibition von Glycosidasen und Glycosyl-Transferasen entworfen werden. Das Ziel der Forschung auf diesem Gebiet ist die Entwicklung neuer, leicht zugänglicher Kohlenhydrate und Kohlenhydratmimetica, mit denen durch Kohlenhydrate gesteuerte biologische Prozesse gezielt beeinflusst werden können.

C.-H. Wong\*, R. L. Halcomb,  
Y. Ichikawa, T. Kajimoto ..... 569–593

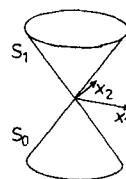
Enzyme in der organischen Synthese: das Problem der molekularen Erkennung von Kohlenhydraten (Teil 2)

**Mehr als sechzig Jahre** nach der Formulierung des Vier-Zustände-Modells für Zwei-Elektronen-zwei-Orbitale-Systeme gelang Nocera et al. der direkte Nachweis beider zwitterionischen angeregten Zustände in dem Zweikernkomplex mit Metall-Metall-Vierfachbindung  $[\text{Mo}_2(\text{PMe}_3)_4\text{Cl}_4]$ . Die Ergebnisse zeigen neue Wege zu einer Mehrelektronen-Photochemie der Metall-Metall-Vierfachbindung auf.

L. H. Gade\* ..... 595–597

Direkter spektroskopischer Nachweis eines bisher nicht faßbaren „zwitterionischen“ angeregten Zustands

**Im Gegensatz zum bisher akzeptierten theoretischen Modell** ist der dem Übergangszustand einer thermischen Reaktion entsprechende Reaktionstrichter einer nichtadiabatischen Photoreaktion eine echte konische Durchdringung bei einer Geometrie geringer Symmetrie. Dies ist rechts schematisch gezeigt.

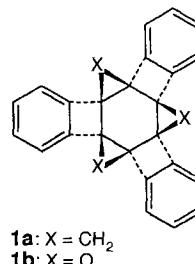


M. Klessinger\* ..... 597–599

Konische Durchdringungen und der Mechanismus von Singulett-Photoreaktionen

## ZUSCHRIFTEN

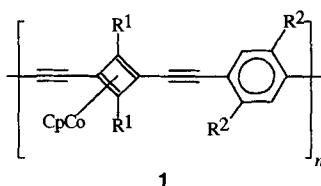
**Thermisch überraschend stabil** sind die Hexaannulane **1**, die man bis auf 200 (**1a**) bzw. 180 °C (**1b**) unzersetzt erhitzen kann. Sie sind in guten Ausbeuten aus Tris(benzocyclobutadieno)cyclohexatrien durch Cyclopropanierung mit Et<sub>2</sub>Zn bzw. durch Epoxidierung mit 3,3-Dimethyl-1,2-dioxacyclopropan zugänglich und konnten spektroskopisch und röntgenographisch charakterisiert werden.



D. L. Mohler, K. P. C. Vollhardt\*, S. Wolff ..... 601–603

Neue Derivate von Tris(benzocyclobutadieno)cyclohexatrien: durch Triscyclopropanierung und Trisepoxidierung zu den ersten [2.1.2.1.2.1]Hexaannulenen

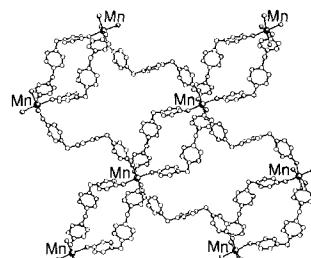
In einer einstufigen Reaktion können die Polymere **1** hergestellt werden. Je nach Substituentenmuster (R<sup>1</sup> = H, SiMe<sub>3</sub>; R<sup>2</sup> = n-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>, n-C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>) bilden diese Polymere lytropie und/oder thermotropie flüssigkristalline Phasen.



M. Altmann, U. H. F. Bunz\* .... 603–605

Polymere mit komplexierten Cyclobuta dieneinheiten in der Hauptkette; das erste Beispiel eines thermotropen, flüssigkristallinen, metallorganischen Polymers

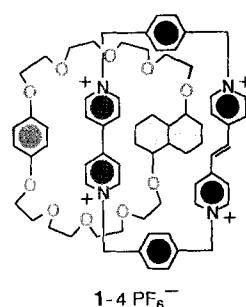
Zwei sich durchdringende Netzwerke aus 38- und 68gliedrigen Manganacyclen, in denen die Mn-Zentren oktaedrisch umgeben sind, liegen in der Polycatenan-Struktur der Titelverbindung vor (Bild rechts). Diese Anordnung wird durch Fläche-zu-Fläche- und Fläche-zu-Kante- $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen stabilisiert. Bezuglich des Bildungsmechanismus dieses komplexen Strukturtyps gibt es noch keine Erkenntnisse.



D. M. L. Goodgame\*, S. Menzer, A. M. Smith, D. J. Williams\* ..... 605–607

[Mn(C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>: ein polymeres Netzwerk aus Metallacyclen mit neuartiger Polycatenanstruktur

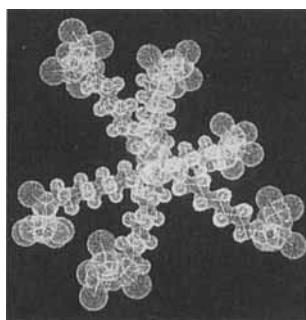
Die templatgesteuerte Synthese des [2]Catenans **1-4PF<sub>6</sub>**, in dem ein makrocyclischer Polyether und ein tetrakationisches Cyclophan miteinander verknüpft sind, gelang mit 58% Ausbeute. Von vier möglichen Translationsisomeren dominiert nach dynamischen <sup>1</sup>H-NMR-Studien in Lösung bei niedrigen Temperaturen das rechts gezeigte Isomer. Im festen Zustand liegt dieses Isomer ausschließlich vor.



P. R. Ashton, L. Pérez-García, J. F. Stoddart\*, A. J. P. White, D. J. Williams ..... 607–610

Kontrolle der Translationsisomerie in [2]Catenanen

**Der Cyclophosphazenring ist das Zentralelement** der hier vorgestellten Phosphor-Dendrimere, die durch abwechselndes Anfügen von Diamino-Tentakeln und  $N_3P_3Cl_5$ -Platten entstehen. Das Dendrimer der 5. Generation enthält 18 750 endständige P-Cl-Funktionen. Die Molecular-Modeling-Struktur des Dendrimers der 1. Generation ist rechts gezeigt.



F. Sournies, F. Crasnier, M. Graffeuil,  
J.-P. Faucher, R. Lahana,  
M.-C. Labarre, J.-F. Labarre\* ... 610–613

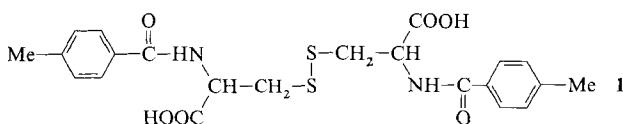
Sphärische Cyclophosphazen-Dendrimere  
bis zur fünften Generation

**Ein decacyclisches Oligosaccharid** konnte so entworfen werden, daß es genau in die kleine Furche von doppelsträngiger DNA paßt und selektiv an die *TCCTXXAGGA*-Sequenz bindet. In Konkurrenzexperimenten mit Calicheamicin  $\gamma_1^I$  wurde nachgewiesen, daß das Oligosaccharid die DNA-Spaltung inhibiert und eine hohe Bindungsaffinität gegenüber DNA aufweist.

K. C. Nicolaou\*, K. Ajito, H. Komatsu,  
B. M. Smith, T. Li, M. G. Egan,  
L. Gomez-Paloma ..... 614–616

DNA-Kohlenhydrat-Erkennung: Design  
und Synthese eines an eine DNA-Sequenz  
aus acht Basen selektiv bindenden Oligo-  
saccharids

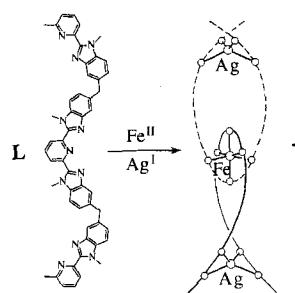
**Die Eigenschaften und die Strukturen von Gelen** konnten bislang aufgrund fehlender Strukturinformationen kaum in Beziehung gesetzt werden. Nun gelang erstmals eine röntgenographische Untersuchung des Gels aus Acylcystein **1** und Wasser. Die Fasern aus **1** werden vom Grundgerüst sowie von H-Brücken und  $\pi$ - $\pi$ -Stapelwechselwirkungen stabilisiert, die einzelnen Stränge durch H-Brücken verknüpft.



F. M. Menger\*, Y. Yamasaki,  
K. K. Catlin, T. Nishimi ..... 616–618

Struktur einer selbstorganisierten, gelbildenden Faser im Kristall

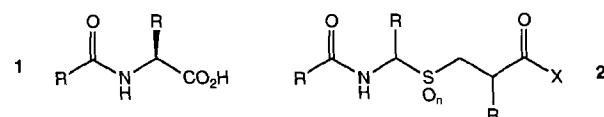
**Aus zwei ineinander verschlungenen Makrocyclen** besteht das Komplex-Ion  $[FeAg_2L_2]^{4+}$  **1** mit [2]Catenatstruktur, das bei der quantitativen Selbstorganisation zweier Ligandenstränge **L** an  $Fe^{II}$ - und  $Ag^I$ -Ionen entsteht. Das  $Fe^{II}$ -Zentrum ist pseudooktaedrisch von den dreizähnigen **L**-Einheiten, die  $Ag^I$ -Ionen pseudotetraedrisch von den zweizähnigen **L**-Einheiten koordiniert. Da die zweizähnigen Einheiten eines **L**-Strangs dasselbe  $Ag^I$ -Zentrum umgeben, ergeben sich homo- und heterochirale Isomere von **1**.



C. Piguet\*, G. Bernardinelli,  
A. F. Williams, B. Bocquet ..... 618–621

Synthese der ersten isomeren [2]Catenate  
durch Selbstorganisation an zwei unterschiedlichen Metall-Ionen

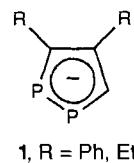
**Neuartige Peptid-Analoga 2 mit  $-SO_n-CH_2-$  statt  $-CO-NH-$**  ( $n = 0, 1, 2$ ) konnten durch Elektrolyse, Umsetzung mit einem 3-Mercapto-carbonsäureester und Oxidation aus Aminosäuren und Peptiden **1** hergestellt werden, und zwar meist in enantiomeren- und diastereomerenreiner Form. Die Stabilität von **2** (vor allem im basischen Milieu) nimmt mit steigendem Oxidationszustand des Schwefels und zunehmenden Donoreigenschaften des Stickstoffs ab.



T. L. Sommerfeld,  
D. Seebach\* ..... 622–623

Herstellung von  $\Psi[SCH_2]$ -,  $\Psi[SOCH_2]$ - und  $\Psi[SO_2CH_2]$ -Peptid-Isosteren

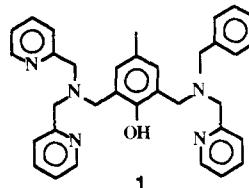
**Das fehlende Anion der  $[C_nP_{5-n}R_n]^-$ -Reihe ist synthetisiert:** Aus  $R'PCl_2$  und 1,2-Dihydrophospheten konnten durch Ringerweiterung die entsprechenden 1,2-Diphosphacyclopent-3-ene hergestellt werden, die mit Lithium zu 1,2-Diphospholien 1 reduziert wurden.



N. Maigrot, N. Avarvari,  
C. Charrier, F. Mathey\* ..... 623–625

Die Synthese von 1,2-Diphospholid-Ionen

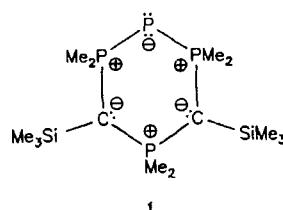
**Mit dem neuen sechsähnigen Liganden 1** konnte erstmals ein  $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ -Komplex hergestellt werden, der das unsymmetrisch koordinierte aktive Zentrum einer der Semimet-Hämerythrin-Formen nachahmt. Die unterschiedliche Ladung der Fe-Ionen ist dabei auch in Lösung – analog dem Protein – lokalisiert.



W. Kanda, W. Moneta, M. Bardet,  
E. Bernard, N. Debaecker, J. Laugier,  
A. Bousseksou, S. Chardon-Noblat,  
J.-M. Latour\* ..... 625–628

Ein Modell für Semimet-Hämerythrin;  
NMR-spektroskopischer Nachweis für  
die Lokalisierung der Ladung in Bis( $\mu$ -  
carboxylato)( $\mu$ -phenolato)dieisen(II,III)-  
Komplexen in Lösung

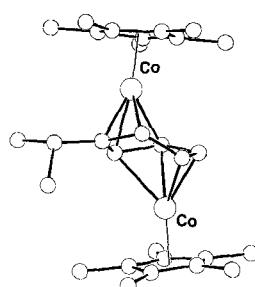
**Das Wort amphipolar** bezeichnet das cyclisch-wechselpolare Bindungsprinzip, das z.B. Cyclotriphosphazene von aromatischen Sechsringverbindungen abgrenzt. Ein Beispiel ist **1** („,1 $\lambda^5$ ,3 $\lambda^5$ ,5 $\lambda^5$ ,2 $\lambda^3$ -Tetraphosphabenzol“). Es wurde jetzt durch eine neue Synthesemethode unter Einschluß einer einzigartigen Kaskade äquivalenter Bindungsbildungen und -brüche (P-P, P-C) synthetisiert.



H. H. Karsch\*, E. Witt, A. Schneider,  
E. Herdtweck, M. Heckel ..... 628–631

Eine neue Methode zur Synthese amphipolarer Phosphorheterocyclen

**Eine  $\mu\text{-}\eta^4\text{:}\eta^4$ -Arenbrücke** konnte erstmals in den Tripeldeckern **1** (Aren = Benzol, Toluol, *o*-, *m*-, *p*-Xylo, Cumol) nachgewiesen werden. Dieser Brückenligand weicht im röntgenographisch charakterisierten Cumolderivat (Bild rechts) deutlich von der Planarität ab und ist bereits bei Raumtemperatur substitutionslabil gegenüber anderen  $\pi$ -Perimeterverbindungen, wobei die Molekülstruktur erhalten bleibt.

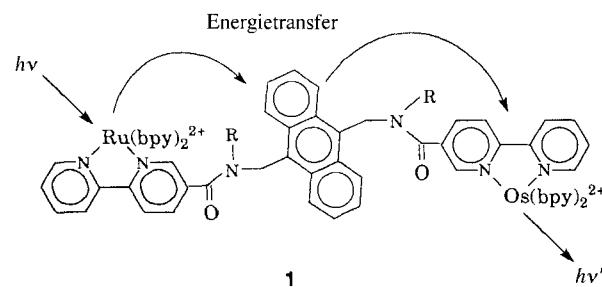


J. J. Schneider\*, U. Denninger,  
O. Heinemann, C. Krüger ..... 631–634

[Bis{( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)-  
cobalt}- $\mu$ -( $\eta^4\text{:}\eta^4$ -aren)]: Synthese, Struktur  
und ungewöhnliche Reaktivität eines neu-  
artigen Typs von Tripeldecker mit verbrük-  
kendem Arenliganden

$[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Co}]_2\text{-}\mu\text{-}(\eta^4\text{:}\eta^4\text{-aren})]$  1

**Nahezu 100%** beträgt die Effizienz des Energietransfers von der Ru- auf die Os-Komponente in **1** und  $4.7 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$  die Geschwindigkeitskonstante. In Gegenwart von Sauerstoff tritt eine Photoreaktion ein, die zu einer deutlichen Abnahme der Effizienz und der Geschwindigkeit des Transfers führt.  $R = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ , bpy = 2,2'-Bipyridyl.



P. Belser\*, R. Dux, M. Baak,  
L. De Cola\*, V. Balzani\* ..... 634–637

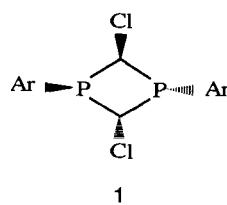
Transfer von elektronischer Energie in einer  
supramolekularen Verbindung mit  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ ,  $[\text{Os}(\text{bpy})_3]^{2+}$  und Anthracen als  
chromophoren Einheiten

**Isoliert und immobilisiert** vorliegende Cobaltzentren sind die wesentliche Voraussetzung für die Heterogenisierung der industriell wichtigen Katalyse der Cyclohexan-Autoxidation. Die hier vorgestellten Studien ergaben unter anderem eine höhere Selektivität für die Bildung von Cyclohexylhydroperoxid und das Fehlen einer Katalysatoraktivierung, wenn statt löslicher Cobaltsalze Cobalt-modifizierte Aluminophosphate mit geringer Co-Belegung als Katalysatoren eingesetzt werden.

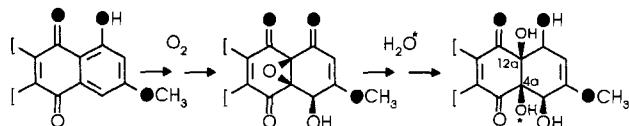
D. L. Vanoppen, D. E. De Vos\*,  
M. J. Genet, P. G. Rouxhet,  
P. A. Jacobs ..... 637–639

Cobalthaltige Molekularsiebe als Katalysatoren für die Autoxidation von Cyclohexan bei geringem Umsatz

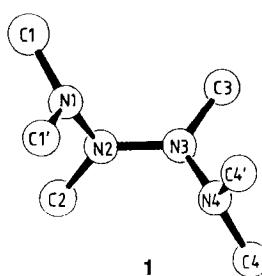
Als geöffnete Form eines 2,4-Diphosphacyclobutans kann die beispiellose Struktur des  $P_2C_2$ -Heterocyclus **1** ( $Ar = 2,4,6-tBu_3C_6H_2$ ) betrachtet werden. Ab-initio-Berechnungen an **1** zeigen, daß ein partiell delokalisiertes  $\pi$ -System mit beträchtlichem diradikalischen Anteil vorliegt. Dunkelrotes **1** ist aus  $ArP=CCl_2$  und  $nBuLi$  zugänglich.



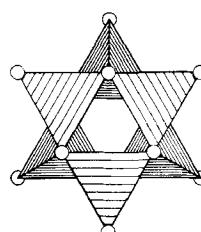
**Aus Wasser und nicht aus Acetat** – wie eigentlich zu erwarten – stammt das Sauerstoffatom 4a-OH von Tetracenomycin C. Dieser ungewöhnliche Befund erfordert es, ein intermediäres Epoxid in der Biosynthese des Naturstoffs zu postulieren, das insgesamt *cis* geöffnet werden muß, um der Stereochemie der Zentren C-4a und C-12a zu genügen (siehe Reaktionsschema).



Eine neue Synthese macht die Titelverbindung  $(CF_3)_2NN(CF_3)N(CF_3)N(CF_3)_2$  **1** leicht in solchen Mengen zugänglich, daß jetzt seine Struktur in der Gasphase bestimmt werden konnte. Dieses Tetrazan hat eine verdrillte  $N_4$ -Kette mit einem Diederwinkel von  $95.2(11)^\circ$ ; die freien Elektronenpaare an benachbarten Stickstoffatomen stehen senkrecht zueinander.



Sechs Stickstoff-zentrierte Tetraeder, über gemeinsame Kanten cyclisch zu einer sternförmigen  $[Th_{12}N_6]$ -Einheit (Bild rechts) kondensiert, liegen in den auf mehreren Wegen zugänglichen Titelverbindungen vor. Der Einbau der Alkalimetallatome erweist sich als essentiell zur Stabilisierung der Metall-Metall-Bindungen im zentralen Oktaeder dieser neuartigen Cluster.



E. Niecke\*, A. Fuchs, F. Baumeister,  
M. Nieger, W. W. Schoeller ..... 640–642

Ein  $P_2C_2$ -Vierring mit ungewöhnlicher Bindungssituation – Synthese, Struktur und Ringöffnung eines 1,3-Diphosphacyclobutan-2,4-diyls

G. Udvarnoki, C. Wagner,  
R. Machinek, J. Rohr\* ..... 643–645

Biosynthetische Herkunft der Sauerstoffatome von Tetracenomycin C

B. Krumm, A. Vij,  
R. L. Kirchmeier\*, J. M. Shreeve\*,  
H. Oberhammer\* ..... 645–647

Hexakis(trifluormethyl)tetrazen

T. P. Braun, A. Simon\*,  
F. Böttcher, F. Ueno ..... 647–648

$ATH_{12}N_6X_{29}$  ( $A = Li \dots Rb$ ;  $X = Cl, Br$ ): Ein neuartiger Typ von Thorium-Clustern mit  $Th_{12}N_6$ -Kern

\* Korrespondenzautor

## BÜCHER

Linear and Nonlinear Optical Properties of Molecules · G. H. Wagnière

C. Bain ..... 649

Three Dimensional Chemical Similarity Searching · C. Pepperell

D. H. Rouvray ..... 650

Structure and Properties of Polymers · E. L. Thomas

W. Wenig ..... 650

Structure Property Relations in Polymers. Spectroscopy and Performance ·

M. U. Urban, C. D. Craver

Transition Metals in the Synthesis of Complex Organic Molecules · L. S. Hegedus

P. Metz ..... 652

Shikimic Acid. Metabolism and Metabolites · E. Haslam

J. Rohr ..... 653

Stichwortregister 654

Neue Produkte 555

Autorenregister und Konkordanz 655

Vorschau 656

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