

ANGEWANDTE CHEMIE

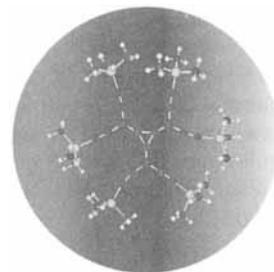
Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

1995
107/7

Seite 771–914

TITELBILD

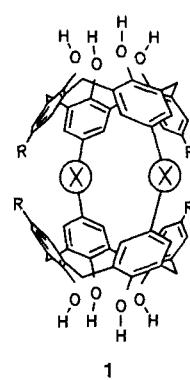
Das **Titelbild** zeigt die Struktur von Hexakis(trimethylsilylethynyl)[3]radialen, einer kohlenstofffreien Verbindung mit ungewöhnlichen elektronischen Eigenschaften. Das Trimethylsilyl-Derivat eines $C_{18}H_6$ -Kohlenwasserstoffs, der als Monomer für ein zweidimensionales Kohlenstoffnetzwerk dienen könnte, lässt sich in wenigen Schritten aus gut zugänglichen Verbindungen herstellen. Kristalle der Verbindung sind tiefrot, und ihre Absorption ist unerwartet stark bathochrom verschoben. Lösungen des Radialens in Dichlormethan sind purpurrot; bei der elektrochemischen Reduktion findet eine Farbänderung über violett nach hellgrün statt – ein Farbspiel, das sich auf dem Titelbild widerspiegelt. Mehr über diese interessante Verbindung berichten F. Diederich et al. auf S. 898ff. – Dieses Heft der *Angewandten Chemie* enthält erstmals zusätzlich *Chemistry—A European Journal*, dessen Start schon jetzt sehr viel Zustimmung erfahren hat. Über die Beiträge in „Chemistry“ informiert ein separates Inhaltsverzeichnis am Beginn der entsprechenden Seiten.



AUFSÄTZE

Inhalt

Cyclische Oligomere, in denen Phenol- oder Resorcinbausteine über Methylen- oder Alkyldenbrücken verknüpft sind, nennt man Calixarene bzw. Resorcaren. Sie lassen sich einfach in größeren Mengen herstellen und sind ideale Edukte für die Synthese einer Vielzahl von Wirtverbindungen, in denen diese Grundstrukturen variiert oder zu größeren Einheiten wie in **1** kombiniert sind. Die potentiellen Anwendungen von Calixarenen reichen vom Einsatz als hochspezifische Liganden für die Analytik über die Verwendung zur Dekontaminierung von Abwässern bis hin zur Konstruktion künstlicher Enzyme und zur Herstellung neuer Materialien.



V. Böhmer* 785–818

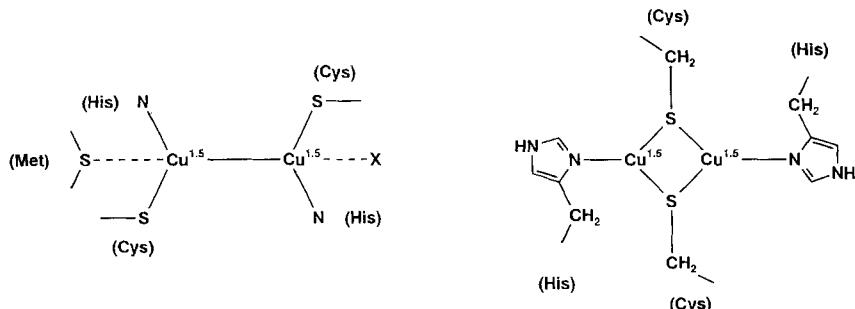
Calixarene – Makrocyclen mit (fast) unbegrenzten Möglichkeiten

Eine H-Abstraktion als erster Reaktionsschritt ist das gemeinsame Merkmal der hier vorgestellten nichtenzymatischen DNA-Spaltungen. Bei den Spaltungsreagentien handelt es sich um redoxaktive Übergangsmetallkomplexe, die eine gewisse DNA-Affinität aufweisen, und um cytotoxische Naturstoffe wie Endiine und Bleomycine. Sie alle greifen die Zuckerbausteine der DNA an, wobei H1', H2', H3', H4' oder H5' abstrahiert wird. Nach einem Überblick über die Arten der Aktivierung und der Bindung an DNA werden die derzeitigen Vorstellungen über die molekularen Mechanismen des mit diesen Substanzen ausgelösten DNA-Abbaus vorgestellt.

G. Pratviel, J. Bernadou*,
B. Meunier* 819–845

Die C-H-Bindungen der Zuckerbausteine von DNA als Angriffspunkte für chemische Nucleasen und Wirkstoffe

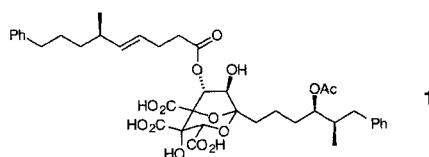
Eine Cu-Cu-Bindung im Cu_A-Zentrum der Cytochrom-c-Oxidase von *Bacillus subtilis*, mit gehörigen Einschränkungen allerdings, wurde im vergangenen Jahr aufgrund der Ergebnisse von EXAFS-Messungen postuliert. Der resultierende Strukturvorschlag (unten links) widerspricht einem anderen (unten rechts), gleichfalls aus dem Vorjahr. Eine kritische Bewertung aller Fakten zwingt, die Frage im Titel (noch) mit nein zu beantworten.



Nunmehr drei Totalsynthesen von Saragossasäuren, einer neuen Naturstoffklasse mit Blutcholesterinspiegel-senkenden Eigenschaften, wurden in kurzer Zeit mit Erfolg entwickelt und nahezu zeitgleich publiziert. Konvergenz, geschickte Schutzgruppenmanipulationen und hochstereoselektive Reaktionen machen den Reiz dieser ersten Synthesen von Saragossasäure A (Nicolaou) und Saragossasäure C **1** (Carreira und Evans) aus.

H. Bertagnolli*, W. Kaim* 847–849

Das zweikernige Cu_A-Zentrum in Cytochrome-c-Oxidase und N₂O-Reduktase – eine Metall-Metall-Bindung in Proteinen?

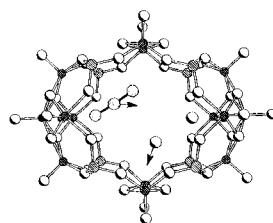


U. Koert 849–855

Saragossasäure-Totalsynthesen

ZUSCHRIFTEN

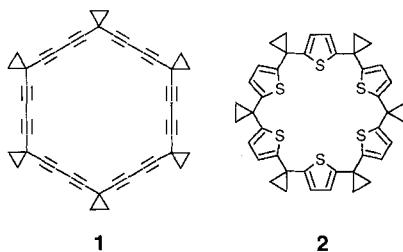
Die Anordnung der geladenen und ungeladenen Gäste (N_3^- und zwei H_2O -Moleküle) und die Art ihrer Wechselwirkung im Hohlraum des Anions der Titelverbindung **1** (Bild rechts) kann gesteuert werden, indem bestimmte Teilchen in der angrenzenden, ionenkanalartigen Struktureinheit (nicht gezeigt) ausgetauscht werden. **1** kann eine Vielzahl von Gästen einschließen.



A. Müller*, K. Hovemeier,
E. Krickemeyer, H. Bögge 857–859

Modellierung der ferngesteuerten Organisation von Teilchen in einem nanodimensio-nalen Hohlraum: Synthese und Eigenschaf-ten von $(\text{Et}_3\text{NH})_3(\text{tBuNH}_3)_2\text{Na}_2[(\text{H}_2\text{O})_2\cdot \text{N}_3^- \subset \text{V}_{14}\text{O}_{22}(\text{OH})_4(\text{PhPO}_3)_8] \cdot 6 \text{ H}_2\text{O} \cdot 2 \text{ DMF}$

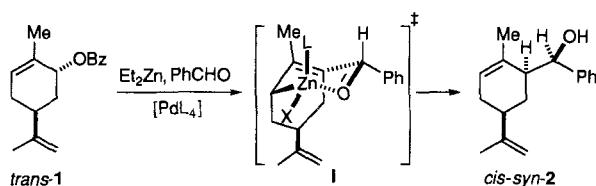
Leicht und zum Teil in guten Ausbeuten konnten Thiophen-Kronen vom Typ **2** mit fünf, sechs und acht Heterocyclen aus den entsprechenden [n]Rotanen vom Typ **1** und Na₂S synthetisiert werden. **2** nimmt im Kristall eine sesselartige Konformation mit jeweils drei S-Atomen ober- und unterhalb der Äquatorebene des Makrocyclus ein.



S. Kozhushkov, T. Haumann, R. Boese,
B. Knieriem, S. Scheib, P. Bäuerle,
A. de Meijere* 859–862

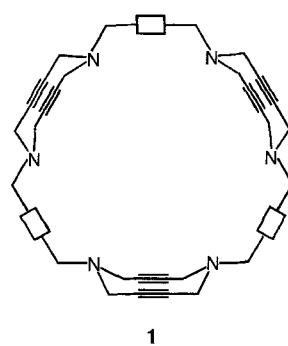
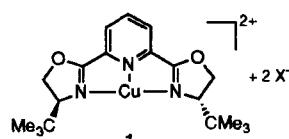
Die Reaktivität der 1,3-Butadiin-Einheiten in den „explodierenden“ [n]Rotanen – eine Krone aus Thiophenen

Die Umpolung der π -Allylgruppe in π -Allylpalladium-Zwischenstufen gelingt durch Alkyl-Allyl-Austausch mit Diethylzink. Die intermediären Allylzink-Spezies greifen Benzaldehyd nucleophil an. So entsteht aus dem 2-Cyclohexenylester *trans*-1** *syn*-selektiv *cis-syn*-**2**. Die Stereoselektivität läßt sich gut mit dem Übergangszustand **I** erklären. Analog können 1,3-disubstituierte Allylverbindungen regio- und stereoselektiv umgesetzt werden. L = PPh_3 .**

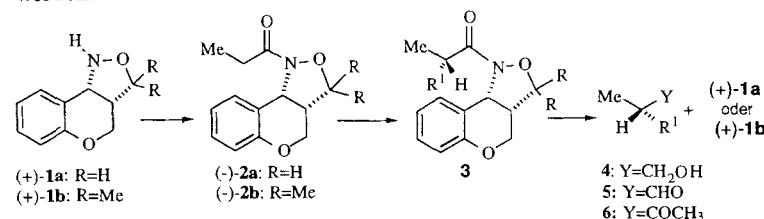


Selbst eine maßgeschneiderte chirale kationische Lewis-Säure ist nicht hinreichend, um bei Diels-Alder-Reaktionen hohe Enantiomerenüberschüsse zu erreichen. Das Gegenion kann den chiralen Katalysator maßgeblich beeinflussen. So sind die erreichten Enantioselektivitäten bei diesen Reaktionen in Gegenwart des Kupfer-Komplexes **1** mit $\text{X} = \text{SbF}_6^-$ als Gegenion zum Teil erheblich höher als mit $\text{X} = \text{OSO}_2\text{CF}_3^-$.

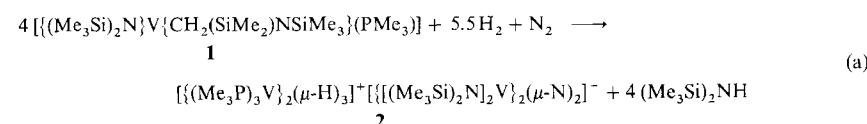
Nicht nur ästhetisch, sondern auch strukturell interessant sind verbrückte π -Systeme wie **1** mit neuartigen „ π -Boot“-Einheiten. Sie lassen sich durch Cyclisierung von 1,6-Diazacyclodeca-3,8-diin mit Dihalogeniden herstellen. Ob das Trimer **1** entsteht oder ein Monomer oder Dimer, hängt von den geometrischen Eigenschaften der verwendeten Brückenglieder (bei **1** *para*-substituiertes Benzol) ab.



Die asymmetrische Alkylierung der *N*-Propionyloxazolidine **2a** und **2b**, dargestellt durch Reaktion von **1a** bzw. **1b** mit Propionylchlorid und Triethylamin, verläuft sogar mit β -verzweigten Alkyltriflaten mit hoher Diastereoselektivität. Die alkylierten Produkte **3** lassen sich in einem Schritt und mit hoher Ausbeute in die Alkohole **4**, Aldehyde **5** und Ketone **6** umwandeln; das Auxiliar **1** kann zurückgewonnen werden.



Aus zwei diskreten ionischen Einheiten ist der Komplex **2** aufgebaut, der sich bei der Hydrogenolyse von **1** entsprechend Gleichung (a) bildet. Das Kation ist ein Zweikernkomplex mit drei verbrückenden Hydridoliganden, das gemischtautente (V^V/V^{IV}) zweikernige Anion von **2** enthält zwei verbrückende Nitridoliganden. Letztere sind nicht Produkt der Hydrogenolyse von N-Si-Bindungen, da Silane bei der Reaktion nicht gebildet werden.



Y. Tamaru*, A. Tanaka, K. Yasui,
S. Goto, S. Tanaka 862–864

Hochstereoselektive Allylierung von Benzaldehyd: Bildung einer Allylzink-Spezies mit definierter Konfiguration aus einer π -Allylpalladium-Zwischenstufe und Diethylzink

D. A. Evans*, J. A. Murry,
P. von Matt, R. D. Norcross,
S. J. Miller 864–867

C_2 -Symmetrische, kationische Kupfer(II)-Komplexe als chirale Lewis-Säuren – Einfluß des Gegenions bei enantioselektiven Diels-Alder-Reaktionen

R. Gleiter*, K. Hövermann,
J. Ritter, B. Nuber 867–869

Neuartige „ π -Boot“-Käfigverbindungen als potentielle Cryptanden

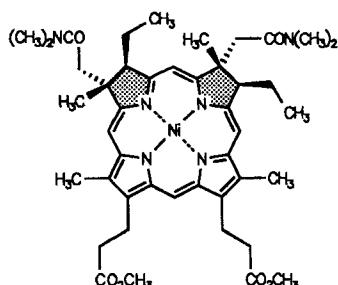
A. Abiko, O. Moriya, S. A. Filla,
S. Masamune* 869–871

Benzopyranoisoxazolidine als Auxiliare für die asymmetrische Synthese

P. Berno, S. Gambarotta* 871–873

Reaktion eines Vanadium(III)-amids mit H_2 : Isolierung und Charakterisierung eines mehrkernigen, gemischtautenten Polyhydrido/Nitrido-Komplexes

Geminal dialkylierte Hydroporphyrine sind als Zwischenstufen der Vitamin-B₁₂-Biosynthese oder als Cofaktoren von reduzierenden Enzymen in Bakterien und Pflanzen von Bedeutung. Sie können durch asymmetrische Reduktion von Acylporphyrinen und Amidacetal-Claisen-Umlagerung unter Chiralitätstransfer enantioselektiv synthetisiert und zu Metallkomplexen wie **1** umgesetzt werden.



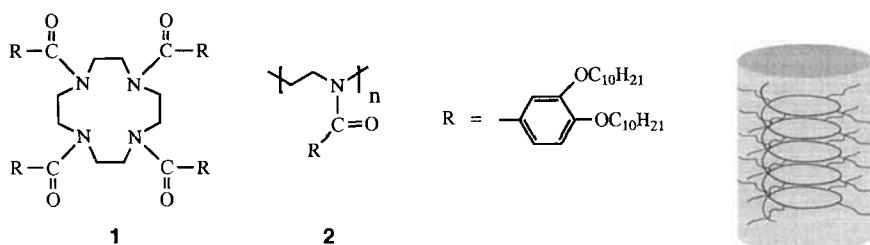
D. Kusch, E. Töllner, A. Lincke,
F.-P. Montforts* 874–877

Eine einfache, chirogen enantioselektive Synthese von Chlorinen und Isobakteriochlorinen

Die exotherme Bildung eines Ca-CO-Komplexes [Gl. (a), $\Delta H^\circ = -25 \text{ kJ mol}^{-1}$] belegt, daß CO an ein Metallzentrum auch ohne π -Rückbindung aus besetzten d-Orbitalen gebunden werden kann. In seinen spektroskopischen Daten ähnelt der Calcocen-Carbonylkomplex „nichtklassischen“ Edelmetall-Carbonylkomplexen. $\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$.



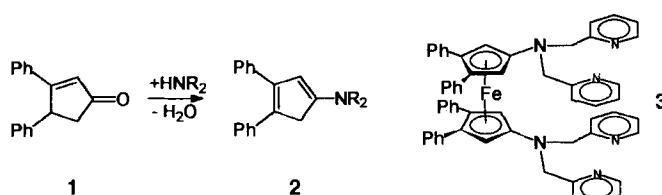
Diskotische Moleküle und auch lineare Polymere können hexagonal kolumnare Mesophasen bilden. Während die scheibenförmige Struktur des Makrocyclus **1** durch die Molekülgestalt vorgegeben ist, wird sie beim Polymer **2** wahrscheinlich durch eine sterisch von den Seitenketten induzierte, helicale Faltung der Polymerhauptkette erzwungen (rechts unten).



H. Fischer, S. S. Ghosh, P. A. Heiney,
N. C. Maliszewskyj, T. Plesnivy,
H. Ringsdorf*, M. Seitz 879–881

Hexagonal kolumnare Mesophasen bei N-acylierten Poly(ethyleniminen)

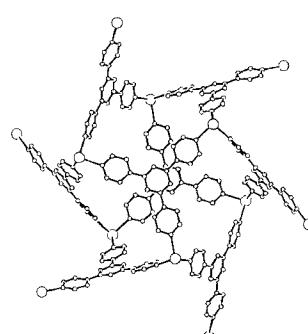
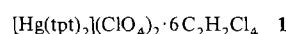
Einen guten Zugang zu den Titelverbindungen eröffnet die unten skizzierte Reaktion. **1** setzt sich völlig problemlos mit sekundären Aminen zu *N,N*-Dialkylaminocyclopentadienen **2** um, deren Li-Salze z.B. mit FeCl_2 zu Ferrocenderivaten **3** reagieren. Diese Verbindungen sind vielversprechende Liganden.



H. Plenio*, D. Burth 881–884

Aminocyclopentadiene, Aminoferrocene und Aminocobaltocene

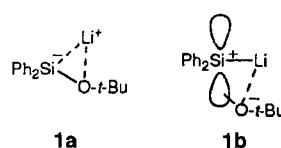
Ein neues dreidimensionales Netz mit kubischer Symmetrie aus Tri(4-pyridyl)triazin-Liganden (tpt) und Hg^{2+} -Ionen weist die Struktur von **1** auf, wobei ein ausgedehntes Hohlraumsystem (Bild rechts) von den zahlreichen Solvensmolekülen und Gegenionen besetzt wird. Das Koordinationspolyeder der Hg -Zentren wird von sechs Pyridinsubstituenten gebildet, was sehr selten bei Komplexen ist.



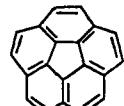
S. R. Batten, B. F. Hoskins,
R. Robson* 884–886

2,4,6-Tri(4-pyridyl)-1,3,5-triazin, ein Baustein mit drei Verknüpfungsstellen für unendliche Netze

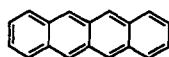
Nucleophil und elektrophil zugleich ist die Siliciumverbindung **1** im Unterschied zu neutralen Silanen oder einfachen Silyl-Anionen. Dies ist ein Beleg für einen Silylenoid-Charakter, der durch die beiden Grenzstrukturen **1a** und **1b** charakterisiert werden kann.



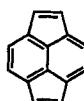
Als **Dimere mit Sandwichstruktur** liegen möglicherweise die Dianionen von Naphthalen **2** und Pyracylen **3** vor. Damit wären sie analog aufgebaut wie das Lithiumsalz des Tetraanions von Corannulen **1**. Dies folgt aus den Selbstdiffusionskoeffizienten dieser und verwandter Systeme unter Berücksichtigung der Solvataion, Ionenpaarbildung und einer möglichen Aggregation.



1

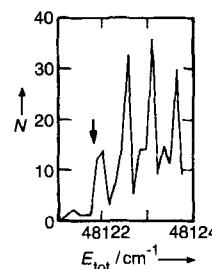


2

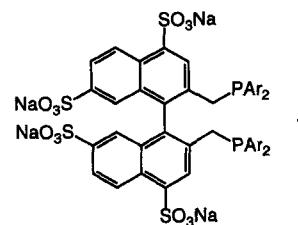


3

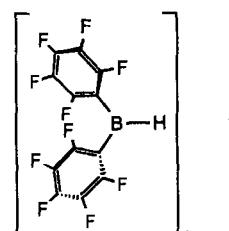
Durch **mehrstufige Resonanzionisation mit Lasern** und nachfolgende Massenspektrometrie lässt sich die Ionisationsenergie neutraler Atome mit Mengen von nur etwa einem Nanogramm messen. Die Ionisationsenergien von Americium (5.9736(3) eV) und Curium (5.9914(2) eV) wurde so erstmals bestimmt. Das Bild rechts zeigt die Auftragung der Zahl der Ionen *N* gegen die gesamte Photonenenergie *E_{tot}* dreier Laserstrahlen, die für das Experiment essentiell sind. Der Pfeil deutet auf die Ionisationsschwelle.



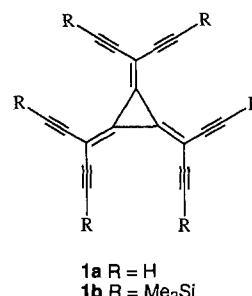
Die **Direktsulfonierung von Arylphosphanen** mit H₂SO₄/SO₃/Borsäure bietet zahlreiche Vorteile; insbesondere wird die nachteilige P-Oxidation weitgehend vermieden, außerdem ermöglicht sie die selektive Einführung von Sulfonsäuregruppen. Die Produkte, z.B. **1**, sind wasserlöslich und interessieren als Liganden im Zusammenhang mit Zweiphasen-Katalysen (Ar = C₆H₄-*m*-SO₃Na).



Ausgehend von **Brompentafluorbenzol** kann in wenigen Schritten die Titelverbindung **1** hergestellt werden. Sie erwies sich bei Hydroborierungen einer Reihe von Alkenen und Alkinen als sehr reaktiv. Unsymmetrische Substrate werden mit ausgezeichneter Regioselektivität umgesetzt, und mit siliciumhaltigen Substraten wird die Selektivität durch elektronische Effekte beeinflusst.



Das **Hexaethylin[3]radialen 1a** ist **isolektronisch und isoster** zum bekannten Hexacyan[3]radialen und die direkte Vorstufe für ein zweidimensionales Kohlenstoffnetzwerk. Das Hexakis(trimethylsilyl)-Derivat **1b** konnte durch Zugabe von Tetrachlorcyclopropen zu deprotoniertem 1,5-Bis(trimethylsilyl)-penta-1,4-diin und anschließende Oxidation hergestellt und durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden. In Lösung ist **1b** unerwartet purpurrot und wird leicht in zwei reversiblen Ein-Elektronen-Übertragungen zum violetten Radikal-anion **1b^{·-}** und zum Dianion **1b²⁻** reduziert.



K. Tamao*, A. Kawachi 886–888

Die Chemie von Silylenoiden: Synthese und Reaktivität von (Alkoxy-silyl)lithiumverbindungen

Y. Cohen*, A. Ayalon 888–891

Selbstdiffusion von geladenen polycyclischen Arenen und ihren Stammverbindungen: eine PGSE-NMR-Studie

R. Deissenberger, S. Köhler, F. Ames, K. Eberhardt, N. Erdmann, H. Funk, G. Herrmann, H.-J. Kluge, M. Nunnemann, G. Passler, J. Riegel, F. Scheerer, N. Trautmann*, F.-J. Urban 891–893

Erste Messung der Ionisationsenergie von Americium und Curium

W. A. Herrmann*, G. P. Albanese, R. B. Manetsberger*, P. Lappe, H. Bahrmann 893–895

Neues Verfahren zur Sulfonierung von Katalysator-Phosphanliganden

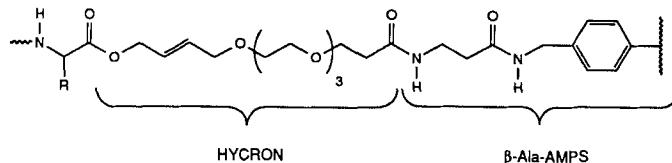
D. J. Parks, R. E. von Spence, W. E. Piers* 895–897

Bis(pentafluorphenyl)boran: Synthese, Eigenschaften und Hydroborierungschemie eines sehr elektrophilen Borans

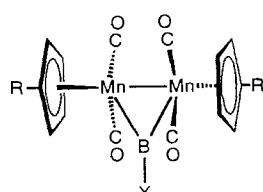
T. Lange, V. Gramlich, W. Amrein, F. Diederich*, M. Gross, C. Boudon, J.-P. Gisselbrecht 898–901

Hexakis(trimethylsilylethynyl)[3]radialen: ein kohlenstoffreicher Chromophor mit ungewöhnlichen elektronischen Eigenschaften

Eine effiziente Festphasensynthese von Glycopeptiden erreicht man mit dem neuen Anker HCYRON, der durch Kombination des allylischen Esters mit dem flexiblen, solvatisierbaren Triethylenglycol-Spacer gebildet wird. Säure- und Basenstabilität des allylischen Ankers ermöglichen den Wechsel von der Fmoc- zur Boc-Strategie. Die partiell geschützten Glycopeptide lassen sich Pd⁰-katalysiert unter nahezu neutralen Bedingungen vom Träger abspalten und in hohen Ausbeuten (ca. 95%) und hoher Reinheit (> 95%) isolieren (AMPS = Aminomethylpolystyrol).



Die stabilen Borylen-verbrückten Mn_2 -Komplexe 1 und 2 entstehen bei der Umsetzung von $K[(\eta^5-C_5H_4R)Mn(SiMePh_2)(CO)_2]$ mit den Diboranen(4) $B_2X_2Cl_2$, wobei der Bildungsmechanismus noch nicht geklärt ist. Komplex 1 (R = H) ähnelt strukturell Dimetallacyclopropan-Derivaten.



1: R = H, Me; X = NMe₂
2: R = Me; X = tBu

O. Seitz, H. Kunz* 901–904

Ein neuer allylischer Anker für die Festphasensynthese – Synthese von geschützten und ungeschützten *O*-Glycopeptiden des Mucintyps

BÜCHER

- | | | |
|---|-----------------------------|------------------------------|
| Applications of Mass Spectrometry to Organic Stereochemistry · J. S. Splitter,
F. Turecek | <i>H. Luftmann</i> | 907 |
| Chemie der Heterocyclen · T. Eicher, S. Hauptmann | <i>H. Heimgartner</i> | 908 |
| Autorenregister und Konkordanz 911 | | Stichwortregister 910 |
| Vorschau 912 | | Berichtigungen 905 |

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

Das Supplement *Chemistry—A European Journal* finden Sie nach S. 912 mit einem eigenen Inhaltsverzeichnis.