

ANGEWANDTE

CHEMIE

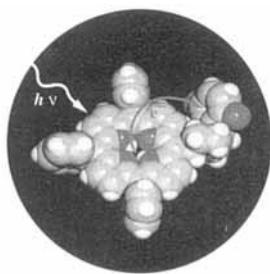
Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

1995
107/8

Seite 915–1026

TITELBILD

Das **Titelbild** zeigt ein Kalottenmodell einer Porphyrinchinon-Modellverbindung (es handelt sich um die im Beitrag mit **1b** bezeichnete Verbindung, allerdings die 2H- statt der Zn-Form), mit der der schematisch eingezeichnete erste Schritt der Ladungstrennung in der Photosynthese simuliert und analysiert werden kann. Solche Untersuchungen dienen zum Studium der Faktoren, die die hohe Effizienz der Ladungstrennung in den photosynthetischen Reaktionszentren bewirken. Mehr über neueste Untersuchungen an Porphyrinchinonen berichten H. Kurreck und M. Huber auf S. 929 ff.

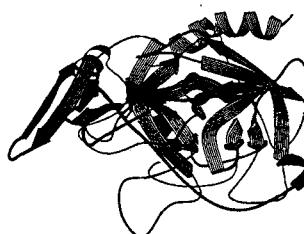


AUFSÄTZE

Inhalt

Die **100% Quantenausbeute im Primärschritt der Photosynthese**, der Bildung eines Porphyrin-Radikalkations und eines Chinon-Radikalaniions, zu verstehen, ist das Ziel vieler Studien. Hier werden als ein Beispiel (zeitaufgelöste) spektroskopische Untersuchungen an Porphyrinchinon-Modellverbindungen vorgestellt, die den reduktiven Pigmenten in den Reaktionszentren der Photosynthese nachempfunden sind.

Gute Wirksamkeit und Verträglichkeit sowie geringe Nebenwirkungen als Antikoagulantien oder Thrombolytica versprechen relativ kleine Peptide, die Blutsauger wie Vampirfledermäuse und Blutegel in ihren Speicheldrüsensekreten enthalten. Hirudin und seine Mimetica beispielsweise greifen in die komplexen Prozesse der Blutgerinnung ein, wobei sie nach einem neuen Mechanismus direkt das Schlüsselenzym Thrombin inhibieren. Mit der Struktur des r-Hirudin/Thrombin-Komplexes (Bild rechts oben) konnten einige Struktur-Wirkungs-Beziehungen der Komplexbildung erklärt werden.



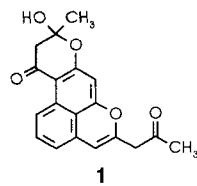
H. Kurreck*, M. Huber 929–947

Modellreaktionen für die Photosynthese – photoinduzierter Ladungs- und Energie- transfer zwischen verknüpften Porphyrin- und Chinon-Einheiten

J. Dodt* 948–962

Gerinnungshemmende Wirkstoffe blutsau- gernder Tiere: von Hirudin zu Hirudinmi- metica

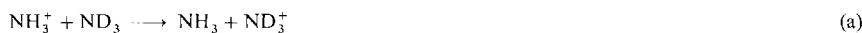
Mit einer **Gen-Bibliothek** sollten Multienzymkomplexe aus ihren natürlichen und veränderten Bausteinen gezielt aufgebaut werden können. Erste Erfolge sind nun bei Polyketid-Synthasen (PKSs) zu verzeichnen: Durch „Mischen“ der Gene von PKSs wurden Enzymhybride gebildet, die neuartige Polyketide (z.B. **1**) liefern. Diese unterscheiden sich je nach ausgetauschten Genen in ihren Ringgerüsten, in ihren Konfigurationen und/oder in ihren funktionalen Gruppen von den natürlichen Biosyntheseprodukten.



J. Rohr* 963–967

Kombinatorische Biosynthese – eine Zukunftsstrategie?

Durch gezielte Anregung bestimmter Schwingungen im Edukt-Ion NH_3^+ lässt sich der Verlauf der Reaktion mit ND_3 beeinflussen. Das Ausmaß von Ladungsübertragung (a), Protonenübertragung (b) und Deuteriumabstraktion (c) hängt davon ab, wie die NH_3^- -„Regenschirmschwingung“ und die symmetrische Strettschwingung aller drei H-Atome angeregt werden. Dem Ziel, definierte Reaktionskanäle auch bei komplexeren Edukten ansteuern zu können, ist man dank der geschilderten Arbeiten von Zare et al. einen Schritt näher gekommen.

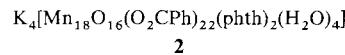
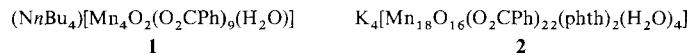


K.-H. Gericke* 967–968

Kontrolle von Ionen-Molekül-Reaktionen in der Gasphase

ZUSCHRIFTEN

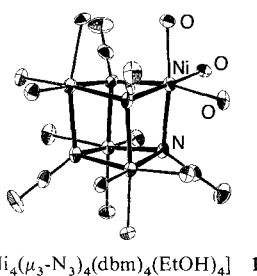
Kleine Ursache – große Wirkung: Ersetzt man in der Koordinationssphäre des Anions in **1**, das eine schmetterlingsförmige $[\text{Mn}_4(\mu_3\text{-O})_2]$ -Einheit enthält, Carboxylato- durch Dicarboxylato-Liganden (Umsetzung von **1** mit Kaliumhydrogenphthalat), so gelangt man zur Titelverbindung **2**, deren Anion mit einem $\text{Mn}_{18}\text{O}_{16}$ -Grundgerüst das größte bisher bekannte Mn/O-Aggregat ist.



R. C. Squire, S. M. J. Aubin, K. Folting, W. E. Streib, D. N. Hendrickson, G. Christou* 969–971

Ein 18kerniger Carboxylatomangan-Komplex: $\text{K}_4[\text{Mn}_{18}\text{O}_{16}(\text{O}_2\text{CPh})_{22}(\text{phth})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ (phthH₂ = Phthalsäure)

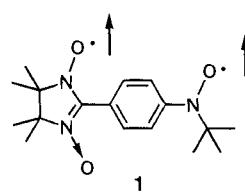
Eine ferromagnetische Austauschwechselwirkung, die von der Verzerrung des Cubangerüsts von **1** (Bild rechts; von den EtOH- und dbm²⁻-Liganden sind nur die O-Atome gezeigt) unbeeinflusst ist und durch end-on koordinierte μ_3 -Azidobrücke vermittelt wird, konnte erstmals bestimmt werden. Die ungewöhnliche $[\text{M}_4(\eta^1\text{-}\mu_3\text{-N}_3)_4]^{4+}$ -Einheit enthält zwar auch ein Pt-Komplex, **1** ist jedoch der erste paramagnetische derartige Komplex. (Hdbm = 1,3-Diphenylpropan-1,3-dion).



M. A. Halcrow, J. C. Huffman, G. Christou* 971–973

Ein Nickel(II)-Azid-Cuban: Charakterisierung der durch end-on koordinierte μ_3 -Azidoliganden vermittelten magnetischen Austauschwechselwirkungen

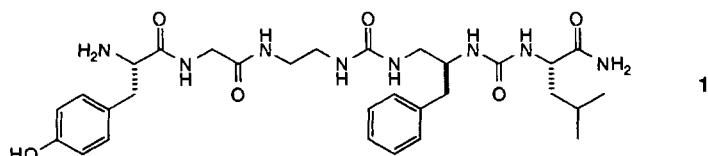
2.71 μ_{B} beträgt das effiziente magnetische Moment von **1** zwischen 100 und 300 K. Dieser Wert stützt die Annahme eines Triplett-Grundzustandes für **1**. Dieses Bis(nitroxyl)-Diradikal, das erst bei 180 °C unter Zersetzung schmilzt, konnte auch röntgenographisch charakterisiert werden. Es hat eine deutlich coplanarere Konformation als analoge Monoradikale.



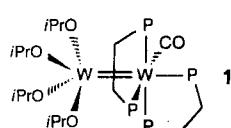
K. Inoue, H. Iwamura* 973–975

2-[*p*-*N*-*tert*-butyl-*N*-oxyamino)phenyl]-4,4,5,5-tetramethyl-4,5-dihydroimidazol-3-oxid-1-oxyl, ein stabiles Diradikal mit einem Triplett-Grundzustand

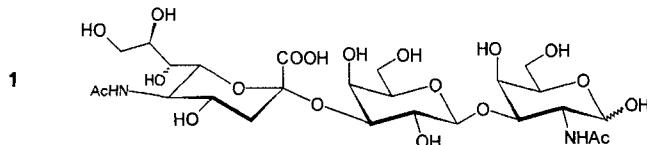
Als Peptidmimetika mit Harnstoff- statt der Amidgruppen (und extra CH₂-Gruppen) lassen sich die Titelverbindungen ansehen. Zwei Derivate dieses Typs, einschließlich des Leu-Enkephalin-Analogons **1**, konnten durch die Addition geschützter Isocyanate an trägergebundene Aminosäuren hergestellt werden. Diese Chemie ist für den Aufbau kombinatorischer Bibliotheken via Festphasensynthese entwickelt worden.



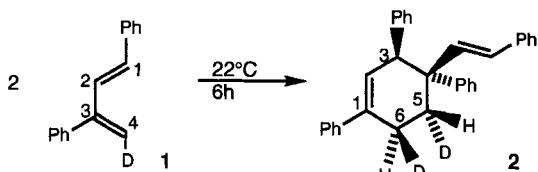
Eine nicht überbrückte W-W-Mehrachbindungs zwischen Zentren mit unterschiedlichen Oxidationsstufen liegt im Homometallkomplex **1** vor, der aus [W₂(O*i*Pr)₄(*i*Bu)₂] mit W≡W-Bindung hergestellt wurde. Die differierenden Oxidationsstufen resultieren wahrscheinlich daraus, daß Wolfram sowohl harte als auch weiche Liganden koordinieren kann. Man darf auf die Reaktivität solcher Komplexe gespannt sein.



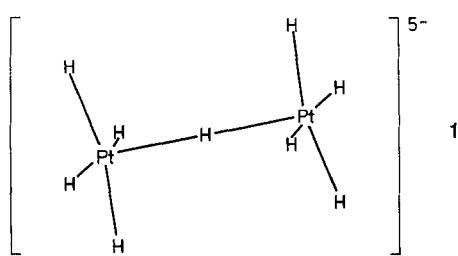
Mit einem neuen Multienzymsystem mit Cofaktorregenerierung, in dem nacheinander eine Glycosidase und eine Glycosyltransferase zum Einsatz kommen, gelang in halbpräparativem Maßstab die Synthese des Zellepitops Neu5Acα(2 → 3)-Galβ(1 → 3)GalNAc **1**. Obwohl die beteiligten Enzyme ihre maximalen Aktivitäten bei sehr unterschiedlichen pH-Werten aufweisen, war eine zufriedenstellende Optimierung der Synthese möglich.



Trotz der potentiellen Stabilisierung diradikalischer Zwischenstufen durch die Phenylreste verläuft die thermische Dimerisierung von (*E*)-1,3-Diphenyl-1,3-butadien nicht nach einem diradikalischen Mechanismus, wie man bislang annahm, sondern nach einem konzertierten. Dies wird anhand der Dimerisierung der deuterierten Spezies **1** zu **2** gezeigt, die suprafacial bezüglich des Dien und des Dienophils abläuft.



Als spitzenverknüpfte quadratische Doppelpyramide lässt sich das Koordinationspolyeder der beiden Pt-Zentren im Anion **1** von Li₅Pt₂H₉ beschreiben. Dieses ternäre Hydrid konnte bei einem Wasserstoffdruck von 1250 bar aus LiH und Pt-Schwamm synthetisiert werden. Die Lithium-Gegenionen sind acht- oder siebenfach koordiniert.



K. Burgess*, D. S. Linthicum,
H. Shin 975–977

Festphasensynthese nicht natürlicher Biopolymere mit sich wiederholenden Harnstoffeinheiten

M. H. Chisholm*, K. S. Kramer,
W. E. Streib 977–979

Komplexe mit polaren W-W-Mehrachbindungen: [W₂(O*i*Pr)₄L(dmpe)]₂ (L = (H)₂, CO) und [W₂(O)₄(μ-O){W(CO)(dmpe)}₂]₂

V. Křen*, J. Thiem 979–981

Ein Multienzymsystem zur Eintopfsynthese des Sialyl-T-Antigens

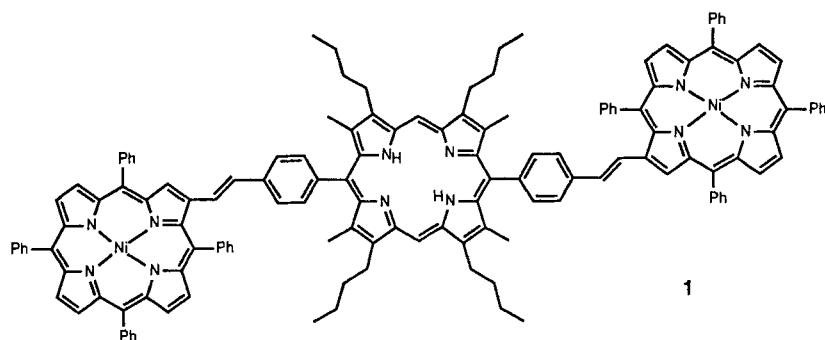
J. Mulzer*, K. Melzer 981–984

Supra, supra-faciale [4 + 2]-Dimerisierung von (*E*)-1,3-Diphenyl-1,3-butadien: Hinweis auf einen konzertierten Mechanismus

W. Bronger*, L. à Brassard 984–986

Li₅Pt₂H₉, ein komplexes Hydrid mit isolierten [Pt₂H₉]⁵⁻-Ionen

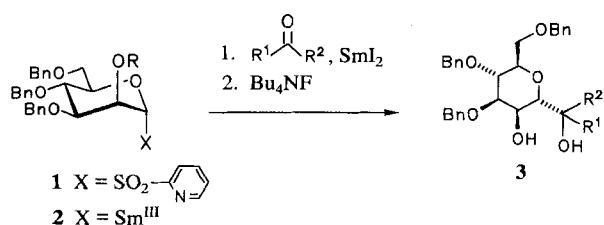
Porphyrin-Dimere und -Trimere wie 1, die als Lichtsammelsysteme fungieren können, sind einfach zugänglich nach einer Synthesestrategie, bei der ein Tetraphenylporphyrin mit einer Aldehydfunktion als Synthesebaustein eingesetzt wird.



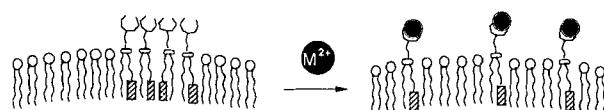
-N≡C und -C≡N an einer CH₂-Gruppe – so lässt sich die Struktur der Titelverbindung **1** beschreiben. Das instabile **1** konnte erstmals analysenrein erhalten und spektroskopisch charakterisiert werden. Die Kristallstrukturanalyse ermöglicht einen direkten Strukturvergleich der isomeren Nitril- und Isocyanidfunktionen. Erste Untersuchungen an Komplexen von **1** zeigen, daß niedervalente Metallkomplexfragmente vorzugsweise durch die Isocyanidgruppe koordiniert werden.

CN-CH₂-CN **1**

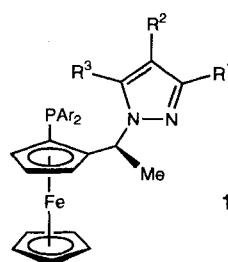
Sogar bei Raumtemperatur auffallend stabil sind die 1,2-*trans*-Glycosylsamarium(III)-Verbindungen **2** im Gegensatz zu den entsprechenden Li-Verbindungen. Aus ihrer Beständigkeit resultiert die hohe 1,2-*trans*-Selektivität der Synthese der C-Glycoside **3** durch reduktive Metallierung der anomeren Sulfone **1** mit SmI₂ in Gegenwart von Carbonylverbindungen.



Cu²⁺ in Konzentrationen < 1 ppb in Sekundenschritte nachzuweisen gelingt mit einem Vesikelsystem, das ein Metall-Ionen chelatisierendes Lipid mit einer fluoreszenzaktiven Gruppe und Distearoylphosphatidylcholin enthält. Die Excimer-Emission (470 nm) wird durch die Zugabe des Metall-Ions drastisch verringert, die Monomer-Emission (377 nm) verstärkt. Der wahrscheinliche Grund ist unten schematisch gezeigt.



Die bisher höchste Enantioselektivität in einer Hydroborierung (98 % ee) wurde mit dem Ferrocenylliganden **1**, R¹ = R³ = Me, R² = H, Ar = 4-CF₃C₆H₄, bei der Rh-katalysierten Umsetzung von Styrol mit Catecholboran erreicht. Der Einfluß der Pyrazolyl- und Phosphanosubstituenten auf die Enantioselektivität wurde untersucht und anhand der elektronischen Struktur der Substituenten zu erklären versucht.



A. K. Burrell, D. L. Officer*,
D. C. W. Reid 986–988

Ein Aldehydderivat von Tetraphenylporphyrin: ein neuer Baustein für Porphyrin-Oligomere

J. Buschmann, D. Lentz*, P. Luger,
G. Perpetuo, D. Scharn,
S. Willemse 988–990

Synthese, Strukturuntersuchung und Ligandeneigenschaften von Isocyanacetoni-tril

D. Mazéas, T. Skrydstrup*,
J.-M. Beau* 990–993

Eine hoch stereoselektive Synthese von 1,2-*trans*-C-Glycosiden über Glycosylsamarium(III)-Verbindungen

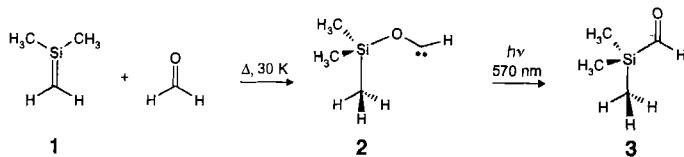
D. Y. Sasaki, D. R. Shnek,
D. W. Pack, F. H. Arnold* 994–996

Metall-induzierte Dispersion von Lipid-Aggregaten; ein einfacher, selektiver und empfindlicher Fluoreszenzsensor für Metall-Ionen

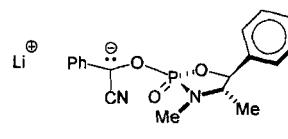
A. Schnyder, L. Hintermann,
A. Togni* 996–998

Starke Einflüsse der elektronischen Struktur auf die Enantioselektivität in der Rhodium-katalysierten Hydroborierung mit neuen, Pyrazolyl-haltigen Ferrocenylligan-den

Selbst bei 30 K reagiert 1,1-Dimethylsilen **1** noch in einer glatten thermischen Reaktion mit Formaldehyd zu Trimethylsiloxycarben **2**. Dieses Singulett-Carben ist sehr photolabil und lagert sich bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht ($\lambda > 570$ nm) unter 1,2-Verschiebung der Silylgruppe schnell in den Aldehyd **3** um. Nach CCSD(T)/6-31G(d,p)-Rechnungen an der Stammverbindung Silen verläuft die Reaktion über einen van-der-Waals-Komplex und ein intermediäres Diradikal.



Mit hoher asymmetrischer Induktion verläuft die diastereoselektive Alkylierung des Cyanhydrin-Carbanions **1** ($de = 82-94\%$). Die Synthese von optisch aktiven tertiären Cyanhydrinen demonstriert, wie man über Heteroatome reversibel eingeführte P-chirale Phosphat-Auxiliare in der asymmetrischen Synthese nutzen kann.



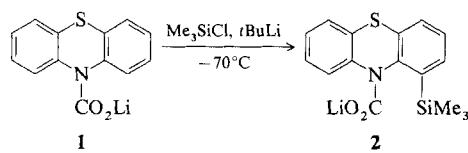
M. Trommer, W. Sander*,
C.-H. Ottosson,
D. Cremer* 999-1001

Reaktion von 1,1-Dimethylsilen mit Formaldehyd

T. Schrader* 1001-1002

Ein chirales Cyanhydrinphosphat als ungepolte Carbonylverbindung – stereoselektive Synthese von tertiären Cyanhydrinen

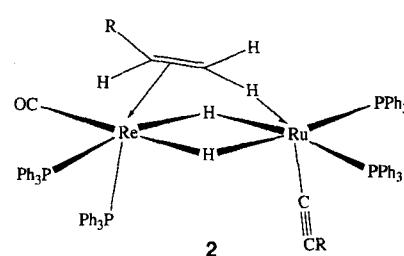
In zwei nicht voneinander unabhängigen Schritten scheint die CO_2 -gestützte elektrophile Substitution von cyclischen Aminen in der α -Position zu verlaufen. Das Lithiumcarbamid **1**, eine denkbare Zwischenstufe, wird mit t BuLi in der α -Position nicht lithiiert, sondern reagiert erst nach Zusatz von Elektrophilen wie Me_3SiCl zum gewünschten Substitutionsprodukt **2**.



S.C. Ball, I. Cragg-Hine*,
M. G. Davidson, R. P. Davies,
A. J. Edwards, I. Lopez-Solera,
P. R. Raithby, R. Snaith 1002-1005

Intermediate bei der α -Lithiierung und α -Substitution cyclischer Amine in Gegenwart von CO_2

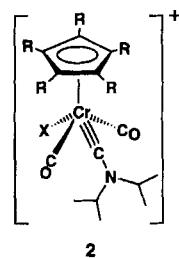
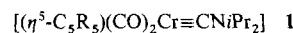
Als gehemmte Wanderung eines Hydridoliganden von einem Rutheniumzentrum zu einer $\mu\text{-}\eta^1,\eta^2$ -gebundenen Alkenylgruppe lässt sich die Koordinationsweise in Produkten **2** der Reaktion von terminalen Alkinen $\text{HC}\equiv\text{CR}$ mit **1** beschreiben. Die Produkte sind damit gleichsam „Momentaufnahmen“ des letzten Schrittes der Hydrierung eines Alkins zum Alken an einer Heterodimetall-Einheit. $\text{R} = \text{Ph, CH}_2\text{Ph, CH}_2\text{OMe, CH}_2\text{OH}$.



Z. He, L. Plasseraud, I. Moldes,
F. Dahan, D. Neibecker,
M. Etienne, R. Mathieu* 1005-1007

Neuartige Koordinationsweise von Olefinen an Dimetallkomplexe: agostische Wechselwirkung einer $\text{sp}^2\text{-C-H}$ -Bindung mit einem Ru-Zentrum und eine π -Bindung zu einem Re-Zentrum

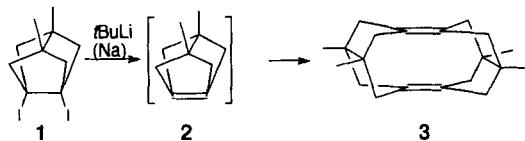
Durch Oxidation von Halbsandwich-Chromkomplexen des Typs **1** ($\text{R} = \text{H, Me}$) mit Halogenen lassen sich erste Carbin-Komplexe **2** von Chrom ($\text{X} = \text{Cl, Br}$) in hoher Oxidationsstufe darstellen. Mit t BuNC oder $\text{P}(\text{OMe})_3$ lassen sich diese Komplexe unter Substitution der CO-Liganden in thermisch stabile, strukturell und spektroskopisch charakterisierte Produkte überführen. Gegenion: Cl^- , Br^- .



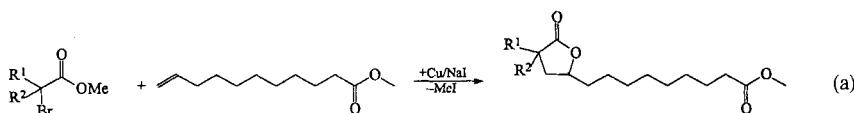
A. C. Filippou*, B. Lungwitz,
K. M. A. Wanninger,
E. Herdtweck 1007-1010

Aminocarbin-Komplexe von Chrom in hoher Oxidationsstufe – Synthese, Struktur und Reaktivität

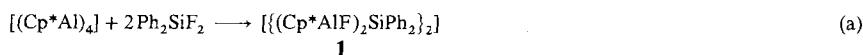
Das Diendimer **3** entsteht bei Reduktion mit Natrium oder *tert*-Butyllithium aus der Diiodverbindung **1**. Dabei wird ein Cyclobutandimer als Zwischenstufe durchlaufen, das sich vom stark pyramidalisierten Alken **2** ableitet. Dieses kann mit 1,3-Dienen als Diels-Alder-Addukt abgefangen werden.



Für eine ökologisch orientierte Chemie müssen neue Synthesemethoden entwickelt werden, bei denen weniger toxische Substanzen verwendet werden und die umweltfreundlicher sind. Kupferpulver ist der geeignete Initiator für die in Gleichung (a) dargestellte Addition ($R^1, R^2 = H, \text{Alkyl}, (\text{CH}_2)_n\text{COOMe}$). Es ist nicht nur vergleichsweise preiswert, sondern auch toxikologisch unbedenklich und kann einfach abgetrennt und recycelt werden.



Eine Verbindung mit einem achtgliedrigen Al_4F_4 -Ring, bei dem jeweils zwei Al-Atome durch eine Ph_2Si -Einheit verbrückt werden, das Aluminiumfluorid **1**, ist das überraschende Ergebnis der Umsetzung von $[(\text{Cp}^*\text{Al})_4]$ mit Ph_2SiF_2 [Gl. (a)]. Die Bildung dieses Produkts ist auf die starke Fluorophilie von $[(\text{Cp}^*\text{Al})_4]$ zurückzuführen. Mit $(t\text{BuSb})_4$ reagiert $[(\text{Cp}^*\text{Al})_4]$ zu $[(\text{Cp}^*\text{Al})_3\text{Sb}_2]$, der ersten metallorganischen Verbindung mit Aluminium-Antimon-Bindungen.



P. Camps*, M. Font-Bardia, F. Pérez, X. Solans, S. Vázquez 1011–1012

Synthese, Abfangreaktionen und Dimerisierung von 3,7-Dimethyltricyclo-[3.3.0.0^{3,7}]oct-1(5)-en: [2+2]-Retrocyclization des Cyclobutandimers

J. O. Metzger*, R. Mahler 1012–1015

Lösungsmittelfreie, durch Elektronenübertragung von Kupfer initiierte radikalische Additionen von aktivierten Halogenalkanen an Alkene

S. Schulz, T. Schoop, H. W. Roesky*, L. Häming, A. Steiner, R. Herbst-Irmer 1015–1016

Synthese und Struktur von metallorganischen Verbindungen mit $(\text{Al}_2\text{Si})_2$ - und Al_3Sb_2 -Gerüsten

* Korrespondenzautor

BÜCHER

Toxikologie chlororganischer Verbindungen · D. Henschler

H. Marquardt 1017

Chemistry of Non-Stoichiometric Compounds · K. Kosuge

J. Maier 1018

Namen- und Schlagwortreaktionen der Organischen Chemie · T. Laue, A. Plagens
Organic Syntheses Based on Name Reactions and Unnamed Reactions · A. Hassner, C. Stumer

H. Butenschön 1018

Bioinorganic Chemistry · I. Bertini, H. B. Gray, S. J. Lipard, J. S. Valentine

H. Strasdeit 1019

Eighty Years · J. S. Fruton

L. Jaenicke 1019

Chemical Generation and Reception of Radio- und Microwaves ·
A. L. Buchachenko, E. L. Frankevich

M. Goez 1020

Autorenregister und Konkordanz 1023

Stichwortregister 1022

Vorschau 1024

Neue Produkte 923

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