

ANGEWANDTE CHEMIE

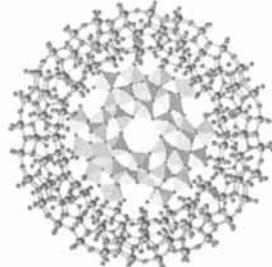
Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

1995
107/19

Seite 2221–2352

TITELBILD

Das Titelbild zeigt das Kugelstabmodell des mit 700 Basisatomen größten diskreten Clusters, der durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden konnte; mit 154 Molybdän- (blau), 532 Sauerstoff- (rot) und 14 Stickstoffatomen (grün) hat dieser Cluster eine relative Molekülmasse von etwa 24 000. Im Zentrum des Clusters ist ein verwandter Cluster, der etwa den Hohlraum des größeren ausfüllt, in Polymerdarstellung eingefügt. Beide können bemerkenswerterweise aus derselben Reaktionslösung erhalten werden, jedoch nicht – wie hier dargestellt – als Wirt-Gast-Verbindung. Dennoch drängen sich unmittelbar Fragen nach einer Templatwirkung, etwa durch ein Brückstück des kleineren Clusters, und nach den Grenzen der Vielfalt der Selbstorganisation materieller Systeme auf. Weitere Details zu diesem imposanten Cluster berichten A. Müller et al. auf den Seiten 2293 ff.

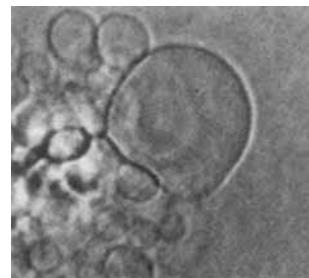


AUFSÄTZE

Inhalt

Totalsynthesen komplizierter Naturstoffe haben heute nicht selten den Charakter von Eroberungsfeldzügen. Es braucht einen Feldherrn, der mutige und ausdauernde Truppen befehligt, mit diesen Strategie und Taktik fortwährend diskutiert und neuen Gegebenheiten – nicht selten herbe Rückschläge – anpaßt. Ist die Eroberung dann geglückt, sind unbändige Freude und reichliche Erfahrung der Lohn. Hier schildern ein Feldherr und ein Frontkämpfer die Höhepunkte und Frustrationen der Taxol-Totalsynthese ihres Teams. Dies ist der zweite Teil einer Trilogie von Nicolaou-Aufsätzen dieser Art. Der erste Beitrag „Der Kampf um's Calicheamicin γ_1 “, erschien 1993 auf S.1462, der dritte – „Die Odyssee zum Brevetoxin“ – ist für Anfang 1996 geplant.

„How do you make those cells do that?“ Kein Wunder, daß ein Gast im Laboratorium der Autoren Riesenvesikeln aus kommerziell erhältlichen Chemikalien für Zellen hielt, denn sie zeigen nach physikalischen oder chemischen Reizen dieselben biologischen Prozesse (Verschmelzung, Teilung usw.) wie lebende Zellen. Im Bild rechts erkennt man eine Riesenvesikel beim „Fressen“, wobei sie zeitweise die Kugelform verliert und wächst. Geburt, Wachstum und Tod können also mit einem ausschließlich chemischen Modellsystem simuliert werden.



K. C. Nicolaou*,
R. K. Guy 2247–2259

Die Eroberung von Taxol

F. M. Menger*,
K. D. Gabrielson 2260–2278

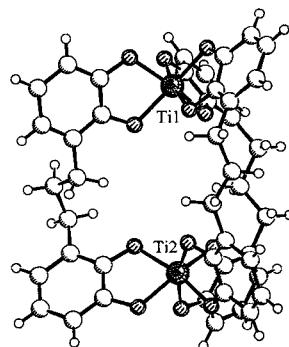
Die cytomimetische organische Chemie – ein erster Bericht

Auropphilie spielt eine entscheidende Rolle bei der Herstellung ineinander geschlossener „goldener Ringe“, über die kürzlich berichtet wurde [Angew. Chem. 1995, 107, 2045]. Die Knüpfung von Au-Au-Bindungen ergänzt somit das Methodenrepertoire der supramolekularen Chemie; bisher sind vor allem van-der-Waals- und Charge-Transfer-Wechselwirkungen sowie Wasserstoffbrückenbindungen genutzt worden.

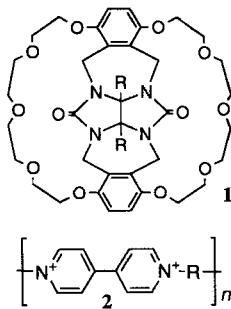
Eher mit Glück als durch geplante Syntheseschritte werden die interessantesten Ergebnisse in der Polychalkogenid-Chemie erhalten, so beispielsweise Te₈-Ringe und planare [Te₆]³ⁿ⁻-Schichten in der Festkörperstruktur von Cs₃Te₂₂ [Angew. Chem. 1995, 107, 490]. Die Gegenionen scheinen als Template die Produkt- und Strukturbildung stark zu beeinflussen – ein Weg zu Polychalkogeniden mit bestimmten Strukturmerkmalen und Materialeigenschaften?

ZUSCHRIFTEN

Kein chirales Helicat, sondern ein achirales *meso*-Helicat entsteht aus sechs Brenzkatechinat-Einheiten – paarweise durch (CH₂)₃-Ketten verbunden – und zwei Ti⁴⁺- sowie vier Na⁺- oder K⁺-Ionen. Am Kaliumsalz lässt sich die Inversion der Konfiguration der chiralen Metallzentren direkt beobachten, und zwar durch NMR-Untersuchungen bei mehreren Temperaturen.



Mit Bindungskonstanten K_a von maximal 57 000 M⁻¹ binden die korbförmigen Wirtmoleküle **1** Paraquat und polymere Paraquat-Derivate **2** in ihren Hohlräumen. Derartige Wirt-Gast-Komplexierungen interessieren unter anderem in Zusammenhang mit der Beeinflussung des elektrochemischen Verhaltens dieser Polymere, die möglicherweise als molekulare Schalter eingesetzt werden können.



Unsymmetrische, vielfach verbrückende Liganden sind geeignete Bausteine für die Konstruktion großer Ligand-Metall-Gerüste. Mit D-Sorbit wurde **1**, der nichtpolymere Kupfer(II)-Komplex mit den bislang meisten Kupferzentren, erhalten. Er enthält sechs- und vierfach deprotoniertes Sorbit. Die Kupferatome bilden vier Gruppen, innerhalb derer die Atome auch bei Raumtemperatur antiferromagnetisch gekoppelt sind.



Komplexe Cluster mit der Größe von Proteinen können in reduzierten Molybdatlösungen durch Verknüpfung definierter Fragmente entstehen. Ein Beispiel hierfür ist (NH₄)_{25±5}[Mo₁₅₄(NO)₁₄O₄₂₀(OH)₂₈(H₂O)₇₀] · ca. 350 H₂O mit einer Molmasse von ca. 30 000 g mol⁻¹, dessen Anion eine einzigartige reifenähnliche Struktur mit einem nanodimensionalen Hohlraum von mehr als 20 Å Durchmesser, eine extrem große innere und äußere Oberfläche sowie eine große Zahl leicht beweglicher Elektronen aufweist.

A. Grohmann* 2279–2281

Gold in Ketten: Selbstorganisation eines Gold(I)-Catenans

M. G. Kanatzidis* 2281–2283

Von *cyclo*-Te₈ zu Te_xⁿ⁻-Schichten: Sind nichtklassische Polytelluride klassischer, als wir dachten?

M. Albrecht*, S. Kotila 2285–2287

Bildung eines „*meso*-Helicats“ durch Selbstorganisation von drei Bis(brenzkatechinat)-Liganden und zwei Titan(IV)-Ionen

A. P. H. J. Schenning, B. de Bruin, A. E. Rowan*, H. Kooijman, A. L. Spek, R. J. M. Nolte 2288–2289

Feste Bindung von Paraquat und polymeren Paraquat-Derivaten in korbförmigen Wirtmolekülen

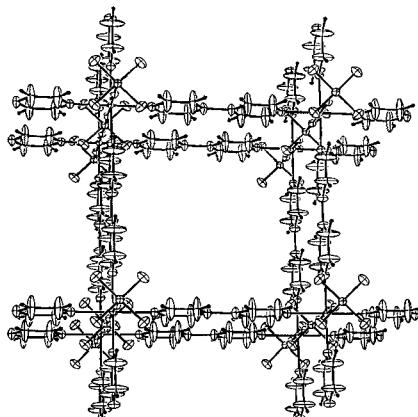
P. Klüfers*, J. Schuhmacher 2290–2292

Ein sechzehnkerniges Polyolatometallat aus Kupfer(II)-Ionen und mehrfach deprotoniertem D-Sorbit

A. Müller*, E. Krickemeyer, J. Meyer, H. Bögge, F. Peters, W. Plass, E. Diemann, S. Dillinger, F. Nonnenbruch, M. Randerath, C. Menke 2293–2295

[Mo₁₅₄(NO)₁₄O₄₂₀(OH)₂₈(H₂O)₇₀]^{(25±5)-}: ein wasserlösliches Riesenrad mit mehr als 700 Atomen und einer relativen Molekulmasse von ca. 24 000

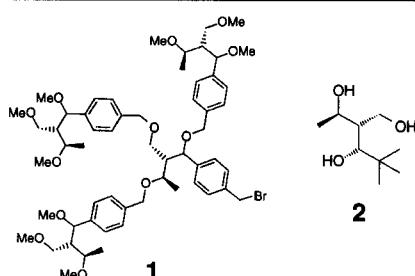
8 × 8 Å groß sind die quadratischen Kanäle in den farblosen Kristallen der Zusammensetzung $[Zn(4,4'-bpy)_2(SiF_6)]$, die aus $ZnSiF_6$ und 4,4'-Bipyridin in DMF entstehen. Es handelt sich um ein neutrales dreidimensionales Koordinationspolymer, dessen Mikroporengefüge mit Dimethylformamid-Molekülen besetzt ist. Das Bild zeigt einen Ausschnitt aus der Kristallstruktur.



S. Subramanian*,
M. J. Zaworotko* 2295–2297

Poröse Festkörper nach Plan: $[Zn(4,4'-bpy)_2(SiF_6)]_n \cdot x DMF$, ein Koordinationspolymer mit großen quadratischen Kanälen

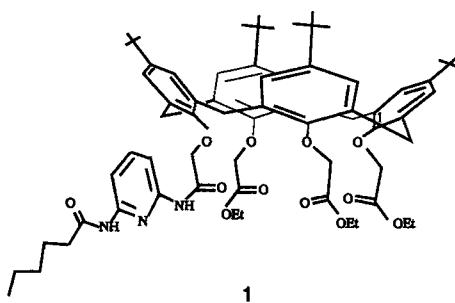
Dendrimere mit chiralem Astbausteinen und chiralem Kern liefern auffällige CD-Effekte. Bei der Synthese dieser Verbindungen tritt ein interessanter Fall von Diastereoselektivität auf: Das Astbromid **1** mit (*S*)-Konfiguration an den vier nicht spezifizierten Zentren lässt sich mit dem Triol **2** kuppeln – das entsprechende (*R*)-Astbromid **1** dagegen nicht!



P. Murer, D. Seebach* 2297–2300

Synthese und Eigenschaften von Dendrimeren erster bis dritter Generation mit zweifach und dreifach verzweigenden chiralen Bausteinen

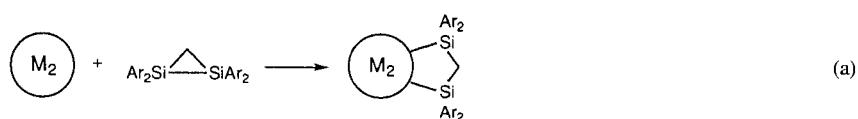
Durch Komplexierung eines Na^+ -Ions „einschalten“ lässt sich die Fähigkeit des Kationenrezeptors **1**, eines Calixarens, Wasserstoffbrückenbindungen zwischen der Diimidopyridin-Gruppe und einer komplementären Gruppe wie Thymin zu bilden. Ist diese ihrerseits an einen Anionenrezeptor (z.B. ein metalliertes Porphyrin) gebunden, erhält man einen nichtkovalent zusammengesetzten, difunktionellen Rezeptor, in dem Kation und Anion eines anorganischen Salzes wie NaSCN gleichzeitig komplexiert vorliegen.



D. M. Rudkevich*, A. N. Shivanyuk,
Z. Brzozka, W. Verboom,
D. N. Reinhoudt* 2300–2302

Ein selbstassozierender difunktioneller Rezeptor

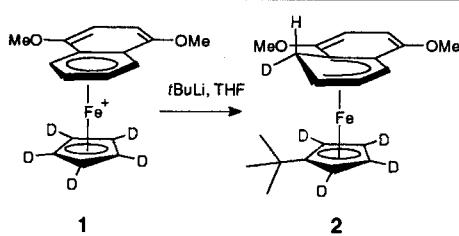
Sowohl photochemisch als auch thermisch gelang die Funktionalisierung des Dimetallofullerens $La_2@C_{80}$ mit einem Disiliran [schematische Darstellung Gl. (a)]. Dagegen wird das Disiliran an $Sc_2@C_{84}$ ähnlich wie an leere Fullerene nur photochemisch addiert. Die thermische Reaktivität von $La_2@C_{80}$ ist auf dessen ausgeprägte Elektronenacceptoreigenschaft zurückzuführen. M = La, Sc; ○ = Fullerene; Ar = 2,4,6-(CH₃)₃C₆H₂.



T. Akasaka*, S. Nagase*, K. Kobayashi,
T. Suzuki, T. Kato, K. Kikuchi, Y. Achiba,
K. Yamamoto, H. Funasaka,
T. Takahashi 2303–2304

Synthese der ersten Addukte der Dimetallofullerene $La_2@C_{80}$ und $Sc_2@C_{84}$ durch Addition eines Disilirans

Eine simple Änderung im Substitutionsmuster des Naphthalinliganden bewirkt, daß Kohlenstoffnucleophile nicht mehr das zentrale Fe-Atom reduzieren – wie bei $[Cp(naphthalin)Fe]PF_6$ –, sondern an das kondensierte Aren wie bei der Umsetzung von **1** mit PhLi nucleophil addieren. Setzt man dagegen *t*BuLi als Nucleophil ein, erfolgt die Addition am Cp-Ring von **1** und führt zu **2**.



E. P. Kündig*, P. Jeger,
G. Bernardinelli 2305–2307

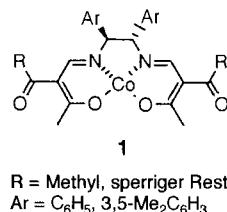
Additionen von Carbanionen an einen kationischen Cyclopentadienyl(naphthalin)-Eisenkomplex

Die metallreiche Zusammensetzung der rot-transparenten Titelverbindung weist bereits auf ungewöhnliche Bindungsverhältnisse hin. In der Struktur liegen kondensierte RuSn_6 -Oktaeder vor, in denen dem Zinn teilweise die ungewöhnliche Oxidationsstufe +1 zugeordnet werden kann. Die Lokalisierung aller Bindungselektronen wird durch Bandstrukturrechnungen verifiziert und mit der 18-Elektronenregel deutet. Danach stellt $\text{Ru}_3\text{Sn}_{15}\text{O}_{14}$ ein Festkörperanalogon zu molekularen Carbonyl-Nitrosyl-Komplexen dar.

W. Reichelt, T. Söhnle, O. Rademacher, H. Oppermann, A. Simon*, J. Köhler, H. Mattausch 2307–2309

Kondensierte RuSn_6 -Oktaeder in $\text{Ru}_3\text{Sn}_{15}\text{O}_{14}$

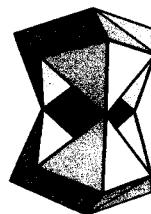
Die asymmetrische Reduktion prochiraler Ketone führt mit Natriumborhydrid in Gegenwart katalytischer Mengen der optisch aktiven (β -Oxoaldiminato)cobalt(II)-Komplexe **1** zu den korrespondierenden chiralen Alkoholen. Dabei werden hohe chemische Ausbeuten und zum Teil sehr gute Enantiomerenüberschüsse erzielt (68–94 % ee).



T. Nagata, K. Yorozu, T. Yamada, T. Mukaiyama* 2309–2311

Optisch aktive (β -Oxoaldiminato)cobalt(II)-Komplexe als Katalysatoren in der enantioselektiven Reduktion von Ketonen mit Natriumborhydrid

Cluster $[\text{O}_7(\text{Al}_2\text{Ba}_{17})]$ mit Dialuminat-Kernen $[\text{Al}_2\text{O}_7]^{8-}$, die topologisch mit den $[\text{O}_3\text{Cs}_{11}]$ -Clustern in den Caesium-Suboxiden eng verwandt sind, liegen in der Kristallstruktur von $\text{Ba}_{17}\text{Al}_3\text{O}_7$ vollständig separiert (neben „metallischem“ Aluminium) vor. Das metallreiche Oxid kann somit – in Analogie zu den Suboxiden – als erste Verbindung der „Submetallate“ aufgefaßt werden.



C. Röhr*, R. George 2311–2313

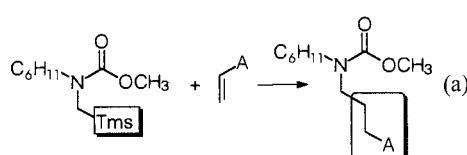
Das „Submetallat“ $\text{Ba}_{17}\text{Al}_3\text{O}_7$: die erste Verbindung einer neuen Klasse

Ein neuer Ansatz zum Verständnis von Protein-Ligand-Wechselwirkungen wird am Beispiel des humanen Immunophilinrezeptors Cyclophilin A und seines immunsuppressiven Liganden Cyclosporin A illustriert. Durch klassische Synthesechemie werden „Beulen“ am Ligand angebracht, die in durch gezielte Mutationen am Rezeptor erzeugte „Dellen“ passen. Die so erhaltenen Rezeptor-Ligand-Kombinationen können größere Affinitätskonstanten haben als das natürliche System. Sie sollten daher in transgenen Lebewesen die induzierte Dimerisierung von Zielproteinen und somit die Aktivierung von Signalproteinen erleichtern.

P. J. Belschaw, J. G. Schoepfer, K.-Q. Liu, K. L. Morrison, S. L. Schreiber* 2313–2317

Rationales Design neuer Rezeptor-Ligand-Kombinationen

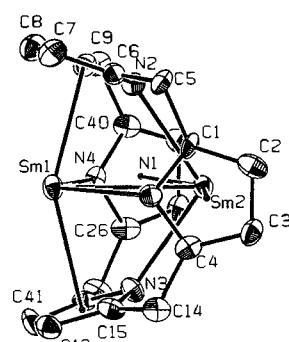
α -Silylcarbamate sind geeignete Vorläufer für C-Radikale. Die Silylgruppenabspaltung gelingt dabei leicht durch photosensibilisierte oxidative Fragmentierung und kann zur ET-katalysierten intermolekularen C-C-Bindungsknüpfung genutzt werden. Gleichung (a) zeigt ein Beispiel (A = Acceptor, Tms = Trimethylsilyl).



E. Meggers, E. Steckhan*, S. Blechert 2317–2319

Radikalische C-C-Bindungsknüpfung durch photoelektronentransferkatalysierte Addition von α -Silylcarbamaten an acceptorsubstituierte Alkene

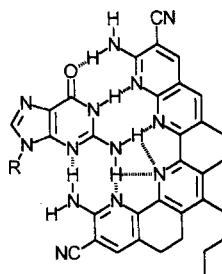
Die Transaminierung des Amidosamarium-Komplexes $\{(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}\}_2\text{Sm}(\text{tmeda})$ mit Octaethylporphyrinogen (OEPG-H₄) führt zum zweikernigen Komplex $[(\text{OEPG})\text{Sm}_2(\text{Et}_2\text{O})_2]$ mit zwei Sm^{II}-Zentren und einer kurzen Sm-Sm-Bindung (Strukturbild rechts, Et₂O-Liganden weggelassen).



J.-I. Song, S. Gambarotta* 2319–2321

Der erste zweikernige Komplex mit niedervalentem Samarium und kurzer Sm-Sm-Bindung

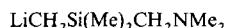
Bei der Komplexierung neutraler organischer Moleküle spielt die Vororientierung des Rezeptors eine wichtige Rolle, wie Studien an einer neuen Serie über Wasserstoffbrücken bindender Rezeptoren belegen. Der Rezeptor im rechts gezeigten Komplex bindet Guanidinderivate in $[D_6]DMSO/CDCl_3$ (1/4) mit einer Bindungskonstanten K_a größer $1.9 \times 10^5 \text{ M}^{-1}$. Im Vergleich dazu ist die Stabilität eines Komplexes mit einer flexibleren Wirtverbindung mit der gleichen Zahl primärer Wasserstoffbrückenbindungsstellen um mindestens $4.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ niedriger.



T. W. Bell*, Z. Hou, S. C. Zimmerman*,
P. A. Thiessen 2321–2324

Hocheffektive, über Wasserstoffbrücken bindende Rezeptoren für Guanidinderivate

Nur in der Zahl der peripheren Stickstoffatome, nicht im carbanionischen Baustein unterscheiden sich die Verbindungen **1** und **2**. Da **1**, das als Tetramer vorliegt, mit Ketonen fast nur Addukte bildet, **2** dagegen, das monomer ist, fast nur Enolate, dürfte die Art der Produkte bei der Umsetzung von Alkyllithiumverbindungen mit Ketonen (nahezu) ausschließlich auf den in Abhängigkeit von der Lewis-Base unterschiedlichen Aggregationsgrad zurückzuführen sein.



1

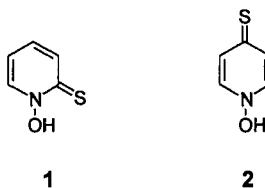


2

H. Luitjes, M. Schakel, R. F. Schmitz,
G. W. Klumpp* 2324–2325

Zum Einfluß von Lewis-Base-Komplexbildung und Aggregationsgrad von Alkyllithiumverbindungen auf das Verhältnis, in dem sie mit Ketonen Additionsprodukt und Enolat bilden

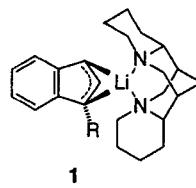
Bei UV-Bestrahlung ($\lambda = 350 \text{ nm}$) werden aus den N-Hydroxypyridinthionen **1** und **2** HO-Radikale freigesetzt, die in Kalbsthymus-DNA und superhelicaler PM2-DNA zu oxidativen Schäden wie Strangbrüchen und Basenmodifikationen führen. Das *para*-Isomer **2** weist eine wesentlich höhere Gentoxizität auf als das als antibakterieller und fungizider Wirkstoff bekannte Thion **1**.



W. Adam, D. Ballmaier,
B. Epe, G. N. Grimm,
C. R. Saha-Möller* 2326–2328

N-Hydroxypyridinthione als photochemische Hydroxylradikalquellen zur oxidativen DNA-Schädigung

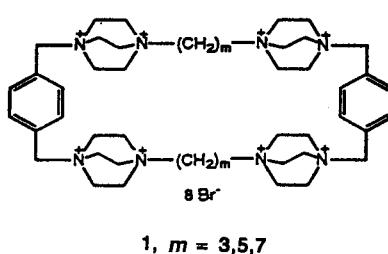
Auf der thermodynamisch kontrollierten Einstellung des Gleichgewichts zwischen den konfigurationsstabilen diastereomeren Li-1-Alkyldenid/(-)-Spartein-Komplexen **1** in Diethylether/Hexan, verbunden mit der Kristallisation des begünstigten Komplexes (nur dieses Diastereomer gezeigt; R = Me, *n*Bu) beruht die zum Teil sehr gute enantiofaciale Differenzierung am Indenidrest bei der Addition dieser Komplexe an Carbonylverbindungen. Wird die Reaktion in THF/Hexan durchgeführt, verdrängen THF-Moleküle den chiralen Liganden, und es werden racemische Produkte erhalten.



I. Hoppe, M. Marsch, K. Harms,
G. Boche*, D. Hoppe* 2328–2330

Bildung von enantiomerenangereichten Lithiumindeniden mit (-)-Spartein – Strukturen, stereospezifische Substitution, Einfluß des Lösungsmittels

Makrocyclische Wirtmoleküle **1** mit acht quartären Stickstoffatomen im Ring können in wäßrigem Medium anionische Gastmoleküle (einschließlich ATP) binden. Kristallstrukturanalysen und NMR-Untersuchungen zeigen, daß die Gastmoleküle nicht in den Hohlraum der Wirtmoleküle eindringen, sondern extern über einen überraschend effizienten Ionenaustausch-Mechanismus an die Wirtmoleküle binden.

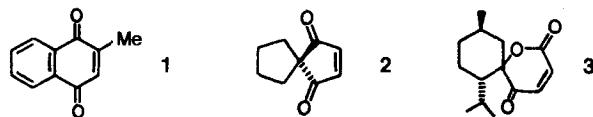


1, m = 3,5,7

F. M. Menger*,
K. K. Catlin 2330–2333

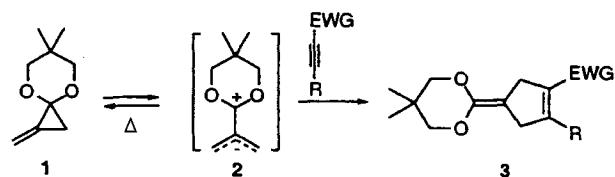
Octakationische Cyclophane: Bindung von ATP und anderen anionischen Gastmolekülen in Wasser

Mit ausgezeichneten *endo*:*exo*-Selektivitäten lassen sich selbst Dienophile wie **1–3** mit Cyclopentadien in heterogen katalysierten Diels-Alder-Reaktionen umsetzen. Schlüssel zum Erfolg ist ein neuer, yttriumhaltiger, stark Lewis-saurer Katalysator, dessen Synthese und Charakterisierung hier beschrieben werden.



syn/anti-Verhältnisse zwischen **98:2** und **28:72** werden je nach Lösungsmittel und Temperatur bei der Addition von *n*BuLi an das *N*-(Trimethylsilyl)imin von (2*S*)-Milchsäurealdehyd erhalten. Diese Reaktion ist das erste Beispiel für eine nucleophile Addition, die dem Isoinversionsprinzip folgt (Isoinversionstemperatur -21°C) und danach über mindestens zwei diastereoselektive Schritte verläuft, die von der Temperatur und vom Lösungsmittel unterschiedlich beeinflusst werden. – Können diese Selektivitäten nun zuverlässig mit dem Felkin-Ahn- oder mit dem Cram-Chelatmodell erklärt werden?

Rein thermisch und neutral sind die Reaktionsbedingungen für die hier beschriebene Freisetzung der Trimethylenmethan-Verbindung **2** aus **1** und ihre Umsetzung mit einem Alkin zu Cyclopentenderivaten **3**. EWG = CO₂Me, CO₂iPr.



A. Keshavaraja, V. R. Hegde, B. Pandey*,
A. V. Ramaswamy*, P. Kumar,
T. Ravindranathan* 2333–2336

Eine yttriumhaltige starke Lewis-Säure zur heterogenen Katalyse der Diels-Alder-Reaktion

G. Cainelli*, D. Giacomini,
M. Walz 2336–2338

Der Temperatur- und Lösungsmitteleneinfluß auf die nucleophile Addition von *n*-Butyllithium an das *N*-(Trimethylsilyl)imin von (2*S*)-Milchsäurealdehyd

S. Yamago, S. Ejiri†,
E. Nakamura* 2338–2340

Ein einfacher Weg zu Cyclopentenen durch eine [3 + 2]-Cycloadditionsreaktion zwischen einem dipolaren Trimethylenmethan und Alkinen

* Korrespondenzautor

BÜCHER

Grenzflächen- und Kolloidchemie · H.-D. Dörfler

M. Antonietti 2143

Industrielle Enzyme · H. Rutloff

H. Uhlig 2143

Photochemical Key Steps in Organic Synthesis – An Experimental Course ·
J. Mattay, A. Griesbeck

S. Virgil 2144

Chemie der Atmosphäre · T. E. Graedel, P. J. Crutzen

F. Zabel 2145

The Surface Science of Metal Oxides · V. E. Henrich, P. A. Cox

R. Schlögl 2145

A New Dimension to Quantum Chemistry. Analytic Derivative Methods
in Ab Initio Molecular Electronic Structure Theory · Y. Yamaguchi,
Y. Osamura, J. D. Goddard, H. F. Schaefer

W. Koch 2146

Dictionary of Gene Technology · G. Kahl

M. Meisterernst 2147

Autoren 2349

Stichworte 2348

Vorschau 2350

Neue Produkte 2234

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

Chemistry—A European Journal finden Sie nach S. 2350
mit einem eigenen Inhaltsverzeichnis.