

ANGEWANDTE CHEMIE

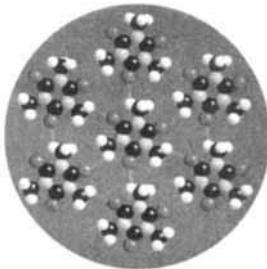
Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

1995
107/21

Seite 2489–2624

TITELBILD

Das Titelbild zeigt nicht Fallschirmspringer, sondern über C–H ··· O-Brücken verknüpfte Trimethylisocyanurat-Moleküle in einer Schicht des kristallinen 1:1-Komplexes aus dieser Verbindung und 1,3,5-Trinitrobenzol. Allerdings ähneln sich die supramolekularen Muster in Kristallen und die von Fallschirmspringern gebildeten Figuren insofern, als daß sich die Eigenschaften der Gruppe von denen der individuellen Bestandteile unterscheiden. Ein organischer Kristall ist das perfekte Übermolekül, und *Kristall-Engineering* – der gezielte Entwurf von Kristallstrukturen – ist das supramolekulare Äquivalent zur organischen Synthese. Ein *supramolekulares Synthon* ist somit ein Baustein, der chemische und geometrische Eigenschaften einer Gruppe von intermolekularen Wechselwirkungen aufweist. Weitere Einzelheiten zur Ähnlichkeit der Konzepte von Kristall-Engineering und klassischer organischer Synthese beschreibt G. R. Desiraju auf den Seiten 2541 ff.



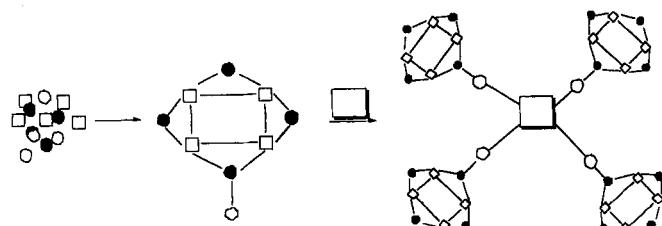
AUFSÄTZE

Inhalt

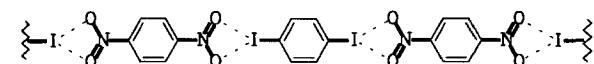
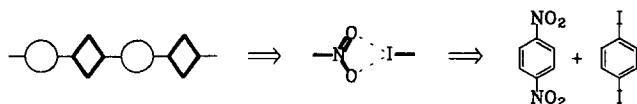
Aus einfachen Bausteinen strukturell und funktionell komplexe supramolekulare Verbindungen herzustellen, ist eine besondere Herausforderung. Hierbei sind templatgesteuerte Mehrstufenprozesse in homogener Lösung (siehe Schema) von großem Nutzen. Die Chemie z.B. der Intercalationsverbindungen, der Polyoxometallate und der Zeolithe bietet reichlich Anschauungsmaterial für einen aufblühenden Zweig der Anorganischen Chemie.

A. Müller*, H. Reuter*,
S. Dillinger 2505–2539

Supramolekulare Anorganische Chemie:
von Gästen in kleinen und großen Wirten

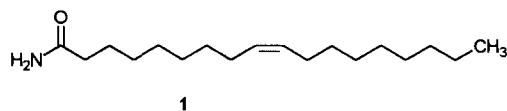


Mit der retrosynthetischen Zerlegung einer Kristallstruktur ist der erste Schritt in Richtung auf deren gezielten Aufbau getan. Man erhält supramolekulare Synthone (z.B. $-NO_2 \cdots I^-$, siehe Schema unten), die als räumlich definierte Anordnungen von intermolekularen Wechselwirkungen zu verstehen sind und die in der Synthese von Festkörpern dieselbe zentrale Rolle spielen wie gewöhnliche Synthone in der klassischen organischen Synthese (Knüpfung kovalenter Bindungen).



HIGHLIGHTS

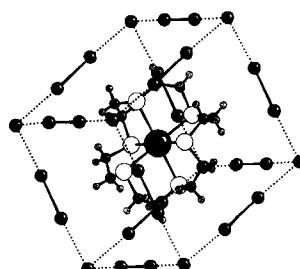
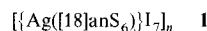
Die universelle Schlafsubstanz ist das Amid **1** zwar wohl nicht, noch gibt es einen Schlafezeptor im Gehirn, doch wirkt das natürlich vorkommende **1** eindeutig schlaffördernd. Entdeckt wurde **1** in der Cerebrospinalflüssigkeit von Tieren, die man am Schlafen gehindert hatte. Mit dieser und anderen Verbindungen mit gleicher Wirkung ist man der Aufklärung des Phänomens Schlaf – zumindest auf molekularer Ebene – ein Stück näher gekommen.



Kalte Moleküle im Vakuum mit einem fokussierten leistungsstarken Laserstrahl räumlich festzuhalten und auszurichten könnte mit einem kürzlich vorgestellten Verfahren gelingen. Die bisher nur auf theoretischen Überlegungen basierende Methode beruht auf der Polarisation der Moleküle durch das elektrische Lichtfeld, die ein attraktives Wechselwirkungspotential erzeugt. Falls die Moleküle einen anisotropen Polarisierbarkeitstensor aufweisen, richten sie sich zudem mit ihrer Achse höchster Polarisierbarkeit parallel zur Polarisationsrichtung des Lichtfeldes aus.

ZUSCHRIFTEN

Ein verzerrt kubisches Gitter aus I^- -Ionen, in dessen Hohlräumen sich die Komplexkationen $[Ag([18]anS_6)]^+$ ($[18]anS_6 = 1,4,7,10,13,16$ -Hexathiacyclooctadecan) befinden, wird bei der Synthese von **1** (Strukturausschnitt siehe Bild rechts) aufgebaut. Auf den Gitterecken sind I^- -Ionen positioniert, die Kanten werden durch verbrückende I_2 -Moleküle gebildet. Die Kationen fungieren bei der Synthese als Templat.



Der Abbau der Polymerstrukturen von Alkalimetallocyclopentadieniden gelingt mit $(Me_2N)_3Cp^+ [TAS]Cp^-$ $[(TAS)Cp][Cp_2M]^-$ ($M = Li, Na, K$) entstehen. Führt man diese Umsetzung im Molverhältnis 2:1 durch, so bilden sich die Salze $[(TAS)Cp]^+[Cp_2M]^-$, in deren Strukturen nach der Strukturanalyse der Na-Verbindung Sandwich- und inverse Sandwicheinheiten nebeneinander vorliegen.

G. R. Desiraju* 2541–2558

Supramolekulare Synthone für das Kristall-Engineering – eine neue organische Synthese

T. Kolter, K. Sandhoff* 2559–2560

Neue Gehirnlipide mit schlafinduzierender Wirkung

L. Kador* 2561–2562

Einfangen und Ausrichten von Molekülen mit Licht

A. J. Blake, R. O. Gould, S. Parsons, C. Radek, M. Schröder* 2563–2565

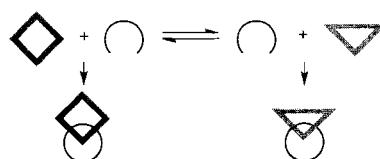
Selbstorganisation von Polyanionen an einem Komplexkationen-Templat: Synthesen und Strukturen von $\{[Ag([18]anS_6)]I_7\}_n$ und $[Ag([18]anS_6)]I_3$

J. Wessel, E. Lork, R. Mews* 2565–2567

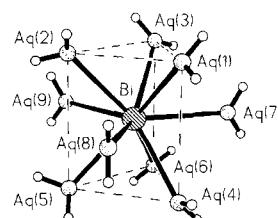
Alkalimetallocen-Anionen – Synthesen und Strukturen

Aus zwei sich durchdringenden Teilstrukturen – unendliche Ketten von β -Cyclodextrinmonomeren sowie $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$ -Bausteinen – ist ein neues Composite aufgebaut. Die Ketten der anorganischen Komponente sind dabei durch die Hohlräume der Cyclodextrinhohlräume gefädelt und bestehen aus $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6$ -Oktaedern, die über Cl-Anionen und Kristallwassermoleküle verbrückt sind. Die Gesamtstruktur wird durch Wasserstoffbrückenbindungen stabilisiert.

Ein kinetischer Templateffekt führt Catenansynthesen, die unter Konkurrenzbedingungen ablaufen, zu gezielter Selektion, denn Cyclophanfragmente wählen den zur Catenanbildung günstigeren Polyether aus. Dabei reagieren zunächst zwei der vier funktionellen Gruppen der Cyclophanvorläufer miteinander, danach fädelt die Kette in einen der Polyether ein, und dann schließt sich der Ring (die letzten beiden Schritte sind im Bild skizziert). Der Selektionsprozeß verläuft in manchen Fällen überraschend selektiv.



Als erster Aquakomplex eines Elements der Gruppe 15 konnte das $[\text{Bi}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$ -Ion im Bismut trifluormethansulfonat-Enneahydrat nachgewiesen werden. Damit schließt sich die letzte Lücke in der Systematik von Aquakomplexen der Hauptgruppenmetalle. Das zentrale Bi^{3+} -Ion im C_{3h} -symmetrischen Koordinationspolyeder – einem dreifach überdachten trigonalen Prisma – zeigt im Festkörper keine merkliche stereochemische Aktivität des einsamen Elektronenpaares.



I. Nicolis, A. W. Coleman, P. Charpin,
C. de Rango* 2567–2569

Ein molekulares Composite aus organischen und anorganischen Komponenten – ein Komplex aus β -Cyclodextrin und hydratisiertem Magnesiumchlorid

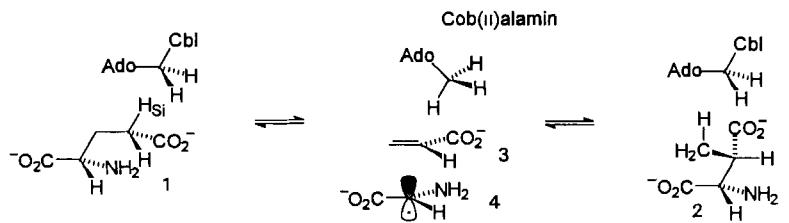
D. B. Amabilino, P. R. Ashton,
L. Pérez-García,
J. F. Stoddart* 2569–2572

Kinetische Selektion bei der templatgesteuerten Selbstorganisation von [2]Catenanen

W. Frank*, G. J. Reiß,
J. Schneider 2572–2573

Das Nonaquabismut(III)-Kation

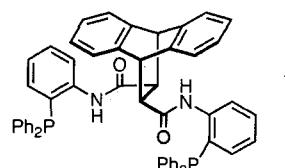
Enzymkinetische und ESR-spektroskopische Daten zeigen, daß bei der reversiblen Umlagerung von (S)-Glutamat **1** zu (2S,3S)-3-Methylaspartat **2**, die durch die Coenzym-B₁₂-abhängige Glutamat-Mutase aus *Clostridium cochlearium* katalysiert wird, das Substrat **1** wahrscheinlich zu Acrylat **3** und dem 2-Glycinradikal **4** fragmentiert. **3** und **4** rekombinieren anschließend zum Produkt **2** (Ado-CH₂-Cbl = 5'-Desoxyadenosylcobalamin, Coenzym B₁₂).



B. Beatrix, O. Zelder, F. K. Kroll,
G. Örlygsson, B. T. Golding*,
W. Buckel* 2573–2576

Hinweise auf einen Fragmentierungsmechanismus bei Coenzym-B₁₂-abhängigen Umlagerungen des Kohlenstoffgerüsts

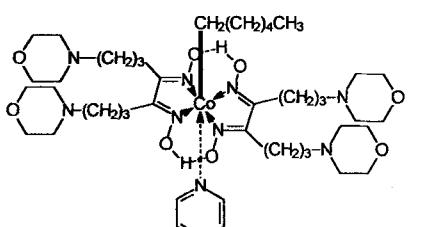
Durch Umorientierung der Amidfunktion im Liganden **1** im Vergleich zu solchen, die sich von 2-Diphenylphosphinobenzoësäure ableiten, lässt sich der enantiodifferenzierende Schritt bei der Pd-katalysierten nucleophilen Alkylierung von *meso*-1,4-Dihydroxy-2-cycloalkenen lenken. Bei Reaktionen wie dieser, bei denen Bindungsbildung oder -bruch außerhalb der Koordinationssphäre des Metallzentrums stattfinden, wird das chirale Gerüst des Liganden über eine Verknüpfungseinheit (hier 2-Diphenylphosphin-anilin) an das Metallatom gebunden, und der Katalysator liegt in einer Vorzugskonformation mit chiralen Taschen für das Substrat vor.



B. M. Trost*, B. Breit, S. Peukert,
J. Zambrano, J. W. Ziller 2577–2579

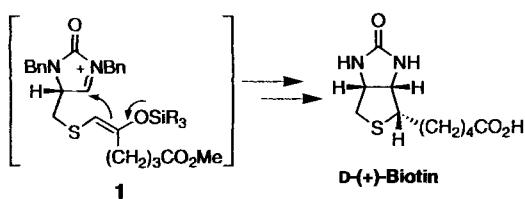
Ein neues Konzept für das Design von chiralen Liganden für die asymmetrische Alkylierung von Allylverbindungen

Unerwartete Eliminierungen vereiteln die Synthese von α - und β -Heteroatom-substituierten Alkylcobaloximen. Das γ -aminosubstituierte Alkylcobaloxim **1** – ein funktionalisiertes Coenzym-B₁₂-Modell – konnte dagegen in wenigen Stufen, mit einer Acyloinkondensation zur Herstellung des Dioximliganden als Schlüsselschritt, erhalten werden.



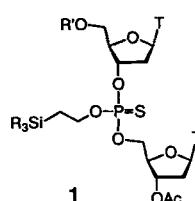
B. Köhler, M. Knauer, W. Clegg,
M. R. J. Elsegood, B. T. Golding*,
J. Rétey* 2580–2581

Unabhängig von der Konfiguration der Doppelbindung wird bei der Lewis-Säure-katalysierten Cyclisierung der *N*-Acyliminium-Silylenolether-Zwischenstufe **1** durch das vorhandene stereogene Zentrum die Konfiguration des benachbarten neugebildeten Chiralitätszentrums festgelegt. Dies ist der Schlüsselschritt einer neuen, kurzen Totalsynthese von D-(+)-Biotin. R = Schutzgruppe.



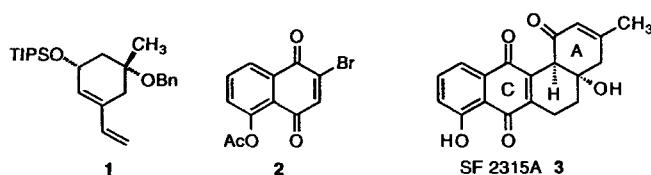
M. J. Moolenaar, W. N. Speckamp*,
H. Hiemstra, E. Poetsch,
M. Casutt 2582–2584

β -Silylethoxy-geschützte Phosphoramidite sind nützliche Reagenzien für die Synthese von *O,O,O*-Trialkylphosphorothioaten des Typs **1** in Lösung, die als Bausteine für Antisense-Oligonucleotide interessieren. Die Alkylsubstituenten am Silicium fördern durch Nachbargruppenbeteiligung (β -Silicium-Effekt) eine schnelle Thion-Thiol-Umlagerung. Die selektive Abspaltung der Schutzgruppen unter milden Bedingungen durch β -Fragmentierung führt nur zu *O,O*-Dialkylphosphorothioaten. T = N¹-Thiomethyl.



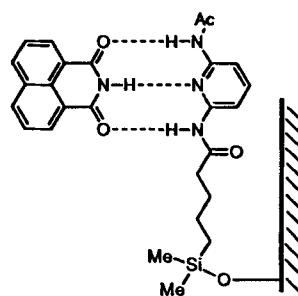
A. H. Krotz*, P. Wheeler,
V. T. Ravikumar 2584–2587

Ein Angucyclin mit nichtaromatischem B-Ring, das Antibioticum (+)-SF 2315A **3**, wurde erstmals und enantioselektiv synthetisiert. Die sterisch kontrollierte Diels-Alder-Reaktion des Dien **1** mit dem Bromjuglon **2** ist der Schlüsselschritt der ausgehend von (-)-Chinasäure 23stufigen Reaktionssequenz. TIPS = Triisopropylsilyl.



K. Kim, G. A. Sulikowski* ... 2587–2589

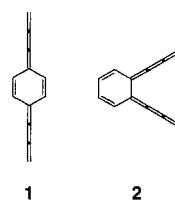
Aus der Temperaturabhängigkeit der Retentionsenthalpie lassen sich nach dem hier vorgestellten Verfahren rasch und bequem Bildungsenthalpien von über Wasserstoffbrücken gebundenen Wirt-Gast-Komplexen bestimmen; dabei wird, wie rechts exemplarisch gezeigt, der jeweilige Bindungspartner an der stationären Phase verankert. Die auf diese Weise bestimmten ΔH° -Werte stimmen innerhalb der Fehlergrenzen mit den entsprechenden in Lösung bestimmten Werten überein.



S. C. Zimmerman,
W.-S. Kwan* 2589–2592

Vergleich von in Lösung und mit HPLC bestimmten Bildungsenthalpien über Wasserstoffbrücken gebundener Wirt-Gast-Komplexe

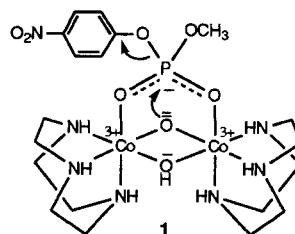
Die hochreaktiven Intermediate 1 und 2 mit *para*- bzw. *ortho*-angeordneten cumulierten Doppelbindungen reagieren zu Produkten mit isolierten Dreifachbindungen. Aus 1 bildet sich durch intermolekulare Dimersierung ein Paracyclophan-tetrain, das im Kristall zwei verschiedene Konformationen einnimmt. Aus 2 entsteht durch intramolekulare Cyclisierung ein hochgespanntes Cycloocta-3-en-1,5-diin-Derivat.



H. Hopf*, P. G. Jones, P. Bubenitschek, C. Werner 2592–2594

para- und *ortho*-Chinodimethan-Zwischenstufen mit cumulierten Doppelbindungen

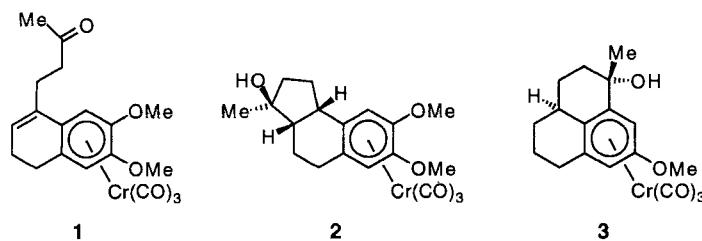
Durch den nucleophilen Angriff des verbrückenden Oxoliganden wird die Hydrolyse des als Brückengeladen gebundenen Phosphorsäurediesters in 1 eingeleitet. Sie ist nahezu 10^{12} mal schneller als die Hydrolyse des freien Phosphorsäurediesters. Der phosphatfreie Co-Komplex ist somit ein interessantes Modell für Enzyme mit zwei Metallatomen im aktiven Zentrum.



D. Wahnon, A.-M. Lebuis, J. Chin* 2594–2597

Hydrolyse eines an einen zweikernigen Cobalt(III)-Komplex zweifach gebundenen Phosphorsäurediesters: ein neuartiger Mechanismus

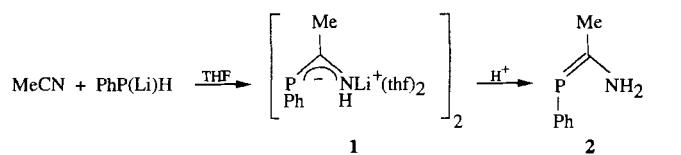
Mit einem klaren „Ja“ kann die Frage, ob sich radikalische Additionen an Aren-Cr(CO)₃-Komplexe realisieren lassen, beantwortet werden. So entsteht aus dem chiralen Komplex 1 mit SmI₂ durch 5-*endo*-trig-Radikalcyclisierung selektiv der Tricyclus 2 und aus Dihydro-1 der demethoxylierte Komplex 3 – unter direkter Addition eines Ketylradikals an das komplexierte Aren.



H.-G. Schmalz*, S. Siegel, J. W. Bats 2597–2599

Radikalische Addition an (η^6 -Aren)tricarbonylchrom-Komplexe: diastereoselektive Synthese von Hydrophenalenen und Hydrobenzinden durch Samarium(II)-iodid-induzierte Cyclisierung

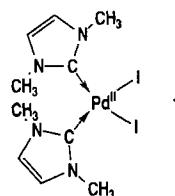
Überraschend einfach aus Acetonitril und Lithiumphenylphosphanid kann der Lithiumkomplex 1 synthetisiert werden. Die Verbindung kristallisiert als Dimer und lässt sich durch Protonierung in das thermisch stabile Phosphaalken 2 überführen. Dieses könnte sich für die Synthese von Heteropolyenen eignen.



K. Paasch, M. Nieger, E. Niecke* 2600–2602

Ein einfacher Weg zum 1-Aza-3-phosphaallyl-System: Struktur eines dimeren Lithiumkomplexes und Protonierung zum ersten NH₂-substituierten Phosphaalken

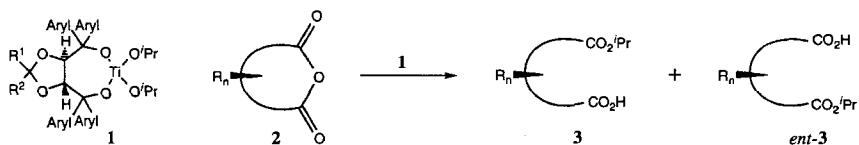
Durch “Carben”-Donorliganden stabilisiert ist der Pd-Komplex 1, der die Heck-Olefinition von Arylhalogeniden unerwartet effizient katalysiert. Die aktive Pd⁰-Spezies kann man gezielt durch Reduktion von 1 oder auch *in situ* aus Pd⁰-Komplexen und 1,3-Dimethylhydridoimidazol-2-yliden erhalten. Der von Imidazol abgeleitete “Carben”-Ligand, der treffender als C-basischer Donorligand zu formulieren ist, macht den erstmals hergestellten Komplex 1 zu einem auch bei hohen Reaktionstemperaturen langzeitstabilen Katalysator für die Heck-Olefinition.



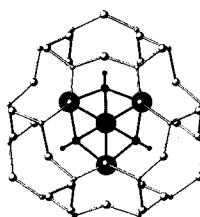
W. A. Herrmann*, M. Elison, J. Fischer, C. Köcher, G. R. J. Artus 2602–2605

Metallkomplexe heterocyclischer Carbene – ein neues Katalysator-Strukturprinzip in der homogenen Katalyse

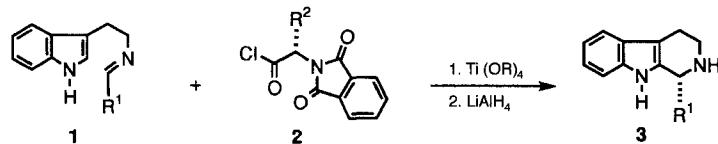
Die Lewis-Säure-vermittelte Übertragung eines Alkoxidoliganden aus der chiralen Ligandensphäre von **1 ermöglicht die hoch enantioselektive Öffnung von cyclischen, C_s -symmetrischen Anhydriden **2** zu den entsprechenden Halbestern **3** mit Enantiomerenverhältnissen bis zu 99:1. Diese Fähigkeit zum Ligandentransfer lässt **1** als eine metallorganische Alternative zu hydrolytischen Enzymen erscheinen, mit der Differenzierung enantiotoper funktioneller Gruppen in *meso*-Verbindungen und Racematspaltung chiraler Substrate möglich sein sollten.**



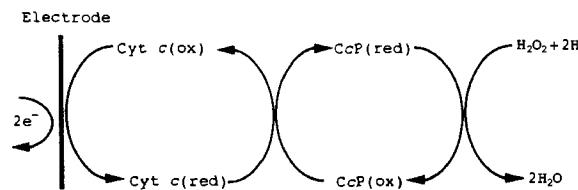
Ca₈(Ga₂SiO₆)₄(OH)₈ ist das erste Gallosilicat mit Ga-O-Ga-Bindungen. Die galliumreiche Verbindung kristallisiert in der Sodalithstruktur, und fast alle Siliciumatome sind über Sauerstoff an Galliumatome geknüpft, wodurch die Zahl der Ga-O-Ga-Verknüpfungen auf ein Minimum beschränkt wird. Die Hydroxid-Ionen befinden sich in den Sodalithkäfigen und wechselwirken schwach mit dem Gerüst (siehe Bild).



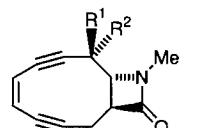
Sowohl aromatische als auch aliphatische Schiff-Basen **1 können mit *N,N*-Phthaloylgeschützten Aminosäuren als chiralen Hilfsgruppen in Gegenwart eines Titanalkoxids asymmetrisch cyclisiert werden. Die gewünschten, für Alkaloidsynthesen geeigneten Heterocyclen **3** werden nach reduktiver Abspaltung der Hilfsgruppe mit Diastereomerieverhältnissen bis zu >99:1 erhalten. R = nPr, iPr; R¹ = Me, Et, iPr, Ph, Ar; R² = Me, iPr, tBu.**



Elektronentransfer zwischen zwei Häm-Proteinen lässt sich experimentell leicht verfolgen, wenn man eines an einer Elektrode immobilisiert. Die sich an die molekulare Erkennung anschließende Signalübertragung tritt – ganz ähnlich wie in der Natur – an einer Phasengrenze auf und lässt sich cyclovoltammetrisch direkt messen. Das Bild zeigt schematisch den Reaktionsverlauf am Beispiel von immobilisiertem Cytochrome c:



Ein vielversprechendes Prodrug ist das stabile, an sich inaktive cyclische Endiin **1**. Erst durch alkalische Hydrolyse der β -Lactamgruppe entsteht das aktive, potentiell DNA-schädigende Endiin, das sehr rasch unter Cycloaromatisierung zu einem Phenylendiradikal reagiert; dieses kann durch 1,4-Cyclohexadien abgefangen werden. R¹, R² = OMe, H.



D. Seebach*, G. Jaeschke,
Y. M. Wang 2605–2606

Hoch enantioselektive Öffnung cyclischer *meso*-Anhydride zu Isopropylhalbestern mit Diisopropoxytitan-TADDOLaten

S. E. Dann, P. J. Mead,
M. T. Weller* 2606–2608

Eine Gerüststruktur mit Ga-O-Ga-Verknüpfungen: Synthese und Struktur von Gallobicchulit Ca₈(Ga₂SiO₆)₄(OH)₈

H. Waldmann*, G. Schmidt, H. Henke,
M. Burkard 2608–2610

Asymmetrische Pictet-Spengler-Reaktionen mit *N,N*-Phthaloyl-Aminosäuren als chiralen Hilfsgruppen

L. Jiang, C. J. McNeil,
J. M. Cooper* 2610–2613

Elektrochemische Kupplung von Komponenten der biologischen Elektronentransportkette an modifizierte Oberflächen: molekulare Erkennung zwischen Cytochrome-c-Peroxidase und Cytochrome c

L. Banfi, G. Guanti* 2613–2615

Lactendiine: eine neue Klasse von chemisch aktivierbaren cyclischen Endiinen

Supramolecular Chemistry. Concepts and Perspectives · J.-M. Lehn	<i>J. K. Sanders</i> 2617
Chemical Kinetics of Solids · H. Schmalzried	<i>D. Wilmer</i> 2618
Neuerscheinungen	2619

Stichwortregister 2620**Autorenregister und Konkordanz 2621****Vorschau 2622****Neue Produkte 2501**

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

In den nächsten Heften werden unter anderem folgende Aufsätze erscheinen:

Palladium-katalysierte Synthesen mit Propargylverbindungen
Jiro Tsuji, Tadakatsu Mandai

Metallophosphaalkene – von Außenseitern zu vielseitigen Bausteinen in der präparativen Chemie
Lothar Weber

Die Schenck-En-Reaktion: diastereoselektive Oxyfunktionalisierung mit Singulett-Sauerstoff in der Synthese
Michael Prein, Waldemar Adam

Elektronenbereiche und das VSEPR-Modell der Molekülgeometrie
Ronald J. Gillespie, Edward A. Robinson

Cyclopentadienylfreie Organolanthanoidchemie
Frank T. Edelmann

Synthetische Aspekte Metall-katalysierter Oxidationen von Aminen und verwandte Reaktionen
Shun-Ichi Murahashi

Computergestützte Planung organisch-chemischer Synthesen: die zweite Generation
Wolf-Dietrich Ihlenfeldt, Johann Gasteiger

Kupfer – ein „modernes“ Bioelement
Wolfgang Kaim

Elektronegativität und molekulare Eigenschaften
D. Bergmann, Jürgen Hinze

Organische Chemie an fester Phase
G. Jung, J. S. Früchtel

Chemistry—A European Journal finden Sie nach S. 2622
mit einem eigenen Inhaltsverzeichnis.