

ANGEWANDTE CHEMIE

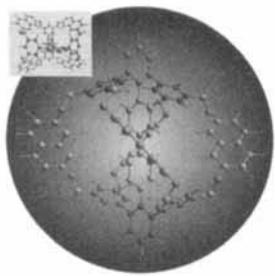
Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

1995/107
23/24

Seite 2785–3024

TITELBILD

Das Titelbild zeigt das Kugel-Stab-Modell eines Multicyclophans, das durch ein achirales $K_{3,3}$ -Stereoelement beschrieben wird. $K_{3,3}$ -Graphen bestehen aus zwei Sätzen zu je drei Elementen, wobei jedes Element des einen mit jedem Element des anderen Satzes verbunden ist. In dem gezeigten Multicyclophan sind diese sechs Elemente die rot und blau wiedergegebenen Benzolringe. Mehr über dieses Multicyclophan mit einer Länge im Nanometer- und einer Masse im Kilodaltonbereich und sein D_{2h} -symmetrisches Isomer berichten J. S. Siegel et al. auf den Seiten 2870 ff. Das Bild wurde mit dem von Kim K. Baldridge und Jerry Greenberg am San Diego Supercomputer Center entwickelten Programm QMView erzeugt.



AUFSÄTZE

Inhalt

Die Denkweise des Chemikers bei der Syntheseplanung mit dem Computer nachzubilden ist das Ziel des hier schwerpunktmäßig vorgestellten Syntheseplanungsprogramms WODCA. Seine Funktionsweise wird an der Entwicklung von Vorschlägen zur Synthese einer Calicheamicin-Vorstufe, von (+)- α -Bisabolen und von (+)-7,8-Epoxy-2-basmen-2-on demonstriert.

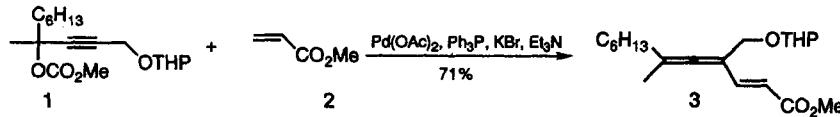
W.-D. Ihlenfeldt,
J. Gasteiger* 2807–2829

Computerunterstützte Planung organisch-chemischer Synthesen: die zweite Programmgeneration

J. Tsuji*, T. Mandai 2830–2854

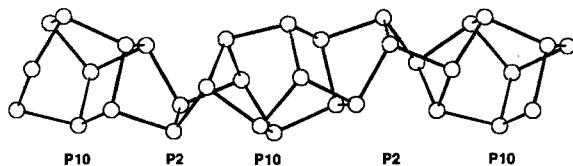
Palladiumkatalysierte Reaktionen von Propargylverbindungen in der organischen Synthese

Die leichte Zugänglichkeit einiger Propargylalkohole und ihrer Ester durch die Umsetzung „terminaler Alkine“ mit Carbonylverbindungen macht ihre Pd-katalysierten Reaktionen äußerst nützlich. Beispielhaft belegt dies die Reaktion des Methylcarbonats **1** mit Methylacrylat **2** zum Kupplungsprodukt **3**. Bei vielen Reaktionen, z.B. auch bei Carbonylierungen, entstehen Allene, die aufgrund ihrer Reaktivität für Folgereaktionen eingesetzt werden können.



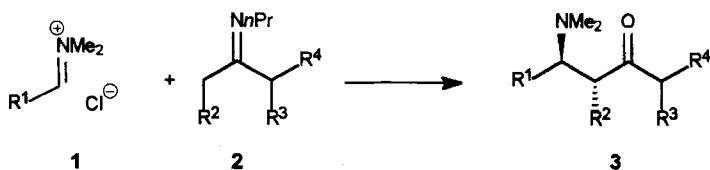
Rotationssymmetrische Poren werden aus je fünf transmembranen Helices von Cytochrome-c-Oxidasen gebildet. Wahrscheinlich werden durch diese Poren Protonen für die biochemische Reduktion von O_2 aufgenommen und gleichzeitig weitere Protonen unter Aufbau eines H^+ -Gradienten über die Zellmembran transportiert. Mit den kürzlich von Michel et al. sowie Yoshikawa et al. beschriebenen Strukturen von Cytochrome-c-Oxidasen aus einem Bakterium bzw. aus Rinderherz konnten nun viele der bisher erhaltenen Befunde zur Struktur und zur Funktion dieser Enzyme erklärt, aber auch einige widerlegt werden.

Helicale Ketten aus P_2 - und P_{10} -Einheiten (siehe unten), kürzlich anhand von ab-initio-Rechnungen als thermodynamisch stabil vorhergesagt und kurz darauf als Strukturelement in der Verbindung $(CuI)_3P_{12}$ entdeckt, könnten der wesentliche Bestandteil des amorphen roten Phosphors sein. Mit diesem Strukturvorschlag berechnete und experimentell bestimmte Radialverteilungskurven stimmen sehr gut überein.



ZUSCHRIFTEN

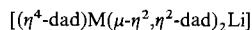
Hoch regioselektiv, mit guten Ausbeuten und unter milden Bedingungen verläuft die Umsetzung von Iminiumsalzen **1** mit Iminen **2** zu den Mannich-Basen **3**. Die leichte Substituierbarkeit der Aminogruppe sollte die einfache regioselektive Funktionalisierung von Ketonen – ein wichtiges Synthesenziele – ermöglichen.



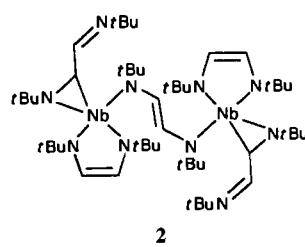
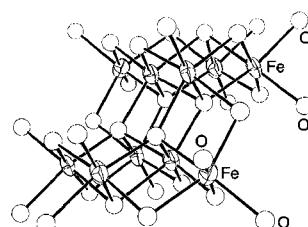
Parallele Schichten aus Fe- und O-Atomen charakterisieren den Clusterkern des zehnkernigen Fe^{III} -Komplexes **1** (dbm = Dibenzoylmethan), der durch kontrollierte Hydrolyse aus $FeCl_3$ entsteht. Die O-Atome in **1** bilden dabei in Analogie zu denen in einigen Eisenoxiden und -hydroxiden eine kubisch dichteste Packung. Die schichtförmige Anordnung der Eisen-Ionen gibt eventuell neue Hinweise auf den Bildungsmechanismus von **1** aus kleineren Komponenten.



Was ist denn dad? Musterbeispiele für die flexible Koordination von 1,4-Diaza-1,3-butadien(dad)-Liganden sind die neuartigen Niob- und Tantalkomplexe **1** und **2**. In **1a,b** sorgen zwei dad-Liganden in einer ungewöhnlichen $\mu-\eta^2,\eta^2$ -Brückenfunktion dafür, daß die Lithium-Ionen in die Ligandensphäre der Komplexe eingebaut werden. Im Niobkomplex **2** sind dad-Liganden sogar auf dreierlei Arten gebunden.



1a, M = Nb; **1b**, M = Ta



B. Kadenbach* 2855–2857

Die Kristallstrukturen der Cytochrome-c-Oxidasen aus *Paracoccus denitrificans* und Rinderherz – zum molekularen Mechanismus der Zellatmung

H. Hartl* 2857–2859

Neues zur Struktur des amorphen roten Phosphors

M. Arend, N. Risch* 2861–2862

Regio- und diastereoselektive Synthese von β -Aminoketonen durch Addition von Iminen an Iminiumsalze

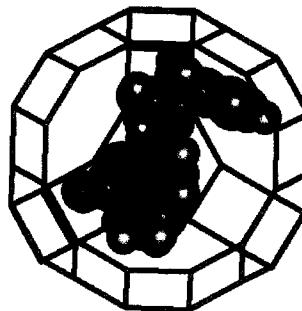
A. Caneschi, A. Cornia, A. C. Fabretti, D. Gatteschi* 2862–2864

Struktur und magnetische Eigenschaften eines zehnkernigen Oxo-eisen(III)-Clusters – ein Beitrag zum Verständnis von Aggregationsprozessen bei Eisenverbindungen

B. Richter, J. Scholz, J. Sieler, K.-H. Thiele* 2865–2867

dad-Verbindungen des Niobs und Tantals: Musterbeispiele für die strukturelle Flexibilität von dad-Liganden

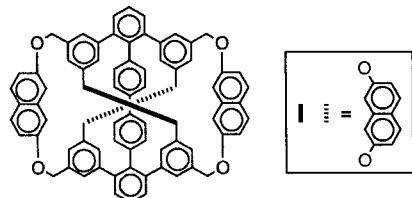
Epoxidierungen von Olefinen und Oxidationen von Alkoholen lassen sich im Gegenwart von Peroxiden unter milden Bedingungen mit Cu^{2+} -Histidin-Komplexen durchführen, die in Zeolith-Hohlräumen immobilisiert wurden (mit Molecular Modeling erstelltes Kalottenmodell siehe rechts). Diffuse Reflexionsspektroskopie und ESR-spektroskopische Studien zeigen, daß sich drei N-Atome in der ersten Koordinationsphäre des Cu^{2+} -Zentrums befinden.



B. M. Weckhuysen*, A. A. Verberckmoes, I. P. Vannijvel, J. A. Pelgrims, P. L. Buskens, P. A. Jacobs, R. A. Schoonheydt 2868–2870

In Zeolithe eingeschlossene Kupfer-Histidin-Komplexe als Mimetica natürlicher Kupferenzyme

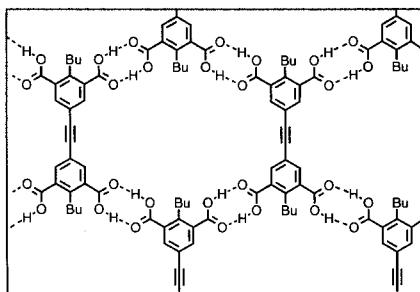
Den Weg zu Molekülen mit neuartigen Architekturen und relativen Molekülmassen im Kilodaltonbereich könnte die hier beschriebene Synthese zweier Makrocyclophan-Isomere zeigen, von denen eines (Formel siehe unten) ein molekulares Beispiel für eine durch einen achiralen $K_{3,3}$ -Graphen charakterisierte Topologie ist.



C.-T. Chen, P. Gantzel, J. S. Siegel*, K. K. Baldridge, R. B. English, D. M. Ho 2870–2873

Synthese und Struktur eines nanodimensionalen Multicyclophans: das „Kuratowski-Cyclophan“ – ein Beispiel für ein achirales, nichtplanares $K_{3,3}$ -Stereoelement

Wesentlich häufiger als bisher angenommen kommen bei Carbonsäuren im Festkörper H-Brücken-Muster vor, die sich von dem des klassischen Carbonsäuredimers unterscheiden. So cokristallisierten Trimesinsäure, Pyren und EtOH zu einem nanoporösen Kristall mit solchen alternativen H-Brücken-Mustern, und aus einer dementsprechend gezielt entworfenen Tetracarbonsäure und THF gelang die Synthese eines Festkörper-Wirt-Gast-Komplexes (Clathrats; siehe das schematisch dargestellte Wirtgitter rechts).



S. V. Kolotuchin, E. E. Fenlon, S. R. Wilson, C. J. Loweth, S. C. Zimmerman* 2873–2876

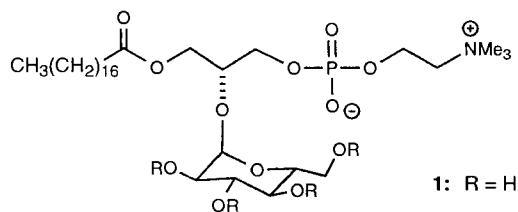
Selbstorganisation von 1,3,5-Benzoltricarbonsäure (Trimesinsäure) und einigen Analoga im Festkörper

Zum ersten Mal liegen die Formalpotentiale einer Serie von festen Metallhexacyanometallaten (M^+), $\text{M}'[\text{M}''(\text{CN})_6]$ vor ($\text{M}^+ = \text{Li}^+, \text{K}^+, \text{Na}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$; $\text{M}' = \text{Ag}, \text{Al}, \text{Cd}, \text{Co}, \text{Cr}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Pb}$; $\text{M}'' = \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Mn}$). Es existiert eine lineare Korrelation zwischen dem Ionenpotential $\Phi = z/r_{\text{eff}}$ der stickstoffgebundenen Ionen M' und den Formalpotentialen der Hexacyanometallat-Ionen. Dies ist eine Folge der sich mit zunehmender Säure-Base-Wechselwirkung verstärkenden π -Rückbindung zwischen dem Stickstoffatom der Cyanidionen und den Metallionen M' .

F. Scholz*, A. Dostal 2876–2878

Die Formalpotentiale fester Metallhexacyanometallate

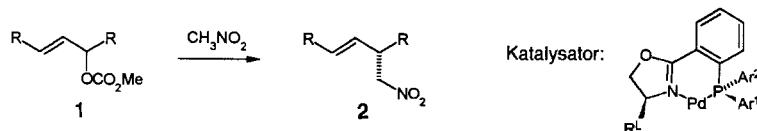
Das nichttoxische Phospholipid 1 hemmt die Zellproliferation ohne Vermittlung durch Proteinkinase C. 1 wurde aus (*R*)-Isopropylidenglycerinaldehyd in acht Stufen mit 22% Gesamtausbeute synthetisiert. Diese Verbindung könnte neue Anstöße für das Design von Wirkstoffen gegen Hautkrankheiten geben.



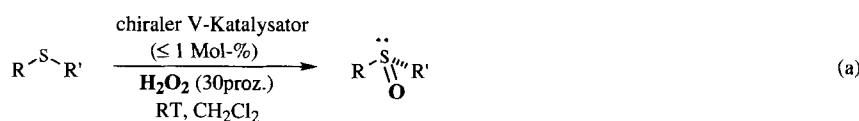
M. Mickeleit, T. Wieder, K. Buchner, C. Geilen, J. Mulzer*, W. Reutter* 2879–2881

Glyceroglycophospholipid (Glc-PC), ein neuartiges glucosidisches Phospholipid

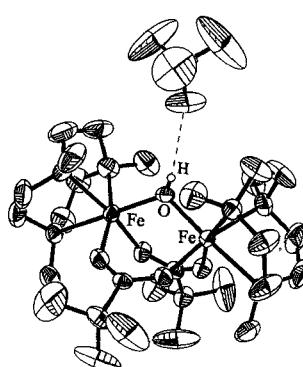
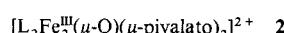
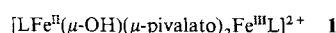
Klein, aber Oho! Nitromethan reagiert bei Palladium-katalysierten allylischen Substitutionen mit Allylcarbonaten **1** in günstigen Fällen mit hohem Enantiomerenüberschluß zu Nitroverbindungen **2**, die wertvolle Synthesebausteine sind. Bei R = Alkyl tritt neben dem bekannten ein neuer Mechanismus auf, der noch geklärt werden muß.



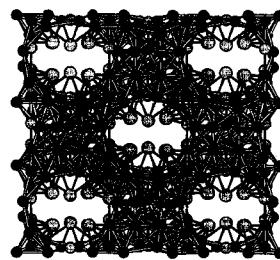
Mit weniger als 1 Mol-% eines chiralen Vanadium-Katalysators und wäßrigem H₂O₂ als Oxidationsmittel können unter einfachsten Reaktionsbedingungen Sulfide zu optisch aktiven Sulfoxiden (mit bis zu 85% ee) umgesetzt werden [Gl. (a)]. R, R' = Alkyl, Aryl.



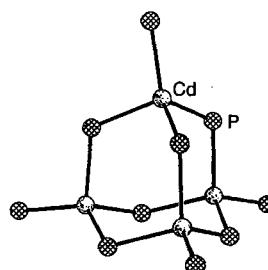
Das erste funktionelle Modell für die gemischtvalente Form des Metalloproteins Hämerythrin ist der gemischtvalente Fe^{II}Fe^{III}-Komplex **1** mit S=1/2-Grundzustand (Strukturbild rechts). Wie jenes disproportioniert **1** in CH₃CN autokatalytisch zur Fe^{II}Fe^{II}- und Fe^{III}Fe^{III}-Form **2**. L = 1,4,7-Trimethyl-1,4,7-triazacyclonanon, Gegenion: ClO₄⁻.



Über 0.6 nm weite Kanäle durchziehen die Tantalteilstruktur von Ta₅(S,Te)₂ (Strukturausschnitt im Bild rechts), die sich aus der Durchdringung und Verknüpfung von Ta₁₃-Ikosaedern, ikosaedrischen *hypho*-Ta₁₁- und *arachno*-Ta₁₀-Fragmenten ergibt. Die Chalkogenatome bedecken die Porenwände.



Ein potentieller Einkomponenten-Precursor für halbleitende Cadmiumphosphid-Phasen ist die Titelverbindung, die durch nucleophile Substitution aus [Cd{N(SiMe₃)₂}₂] und Ph₂PLi hergestellt wurde. Das adamantanartige Gerüst des Dianions (Bild rechts) enthält vier Cd-Zentren und sechs verbrückende Phosphidoliganden; die restlichen vier terminalen Phosphide vervollständigen die Koordinationssphäre der Cd-Atome.



H. Rieck, G. Helmchen* 2881–2883

Palladiumkomplex-katalysierte asymmetrische allylische Substitutionen mit Nitromethan: Enantioselektivität mit ee-Werten von über 99.9%

C. Bolm*, F. Bienewald 2883–2885

Asymmetrische Sulfid-Oxidation mit Vanadium-Katalysatoren und H₂O₂

U. Bossek, H. Hummel, T. Weyhermüller, E. Bill, K. Wieghardt* 2885–2888

Der erste μ (OH)-verbrückte Modellkomplex für die gemischtvalente Fe^{II}Fe^{III}-Form des Hämerythrins

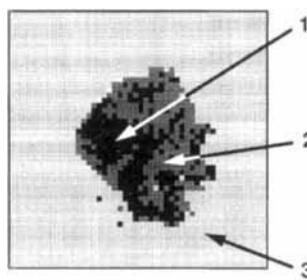
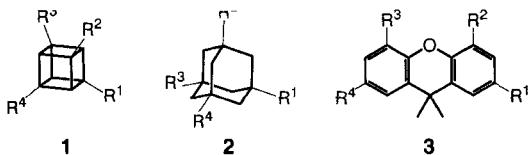
T. Degen, B. Harbrecht* 2888–2890

Ta₅(S,Te)₂: mikroporöses Tantal mit chalcogenbedeckter innerer Oberfläche

M. A. Beswick, P. R. Raithby, C. A. Russell, A. Steiner, K. L. Verhorevoort, G. N. Ward, D. S. Wright* 2891–2892

Synthese und Struktur von [Li(thf)₄]₂[(Ph₂P)₁₀Cd]₂ — ein dianionischer Komplex mit Cd₄P₁₀-Adamantangerüst

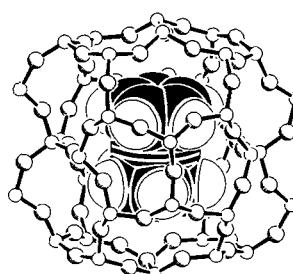
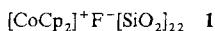
Sehr ähnlich sind die Verbindungsbibliotheken, die sich von **1** und **2** ableiten, während sich die mit **3** erhaltene von den beiden anderen deutlich unterscheidet. Dieses Ergebnis einer Analyse mit Hilfe neuronaler Netze zeigt sich sehr anschaulich in der abgebildeten Kohonen-Karte. R^1-R^4 : einer von 18 möglichen Aminosäureresten.



J. Sadowski, M. Wagener,
J. Gasteiger* 2892–2895

Bewertung der Ähnlichkeit und Vielfalt von Verbindungsbibliotheken mit räumlichen Autokorrelationsfunktionen und neuronalen Netzen

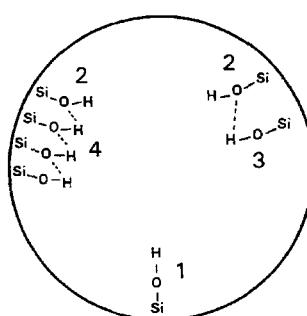
Im SiO_2 -Käfig fixiert und nicht fehlgeordnet liegt bei Temperaturen unter 485 K das $[\text{CoCp}_2]^+$ -Ion im Cobaltocenium-Fluorid-Nonasil **1** vor. Dieses für Clathrasilicium ungewöhnliche Strukturmerkmal ist auf $\text{C}-\text{H} \cdots \text{O}-\text{Si}$ -Wechselwirkungen, darunter Wasserstoffbrückenbindungen mit einem $\text{H} \cdots \text{O}$ -Abstand von 2.31 Å, zurückzuführen.



P. Behrens*, G. van de Goor,
C. C. Freyhardt 2895–2898

Strukturbestimmende $\text{C}-\text{H} \cdots \text{O}-\text{Si}$ -Wasserstoffbrückenbindungen im Cobaltocenium-Fluorid-Nonasil

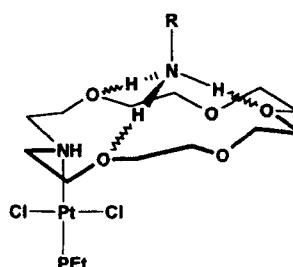
Mindestens vier verschiedene Arten von Silanolgruppen gibt es in den Kanälen des mesoporösen Zeoliths MCM-41, wie sich IR-spektroskopisch feststellen ließ. Die Unterscheidung von isolierten und verschiedenen Arten H-verbrückter Silanolgruppen gelang erst nach teilweiser Silylierung mit Chlortrimethylsilan (CTMS) oder Chlortriphenylsilan (CTPS). Isolierte Silanolgruppen (Typ 1 im Bild rechts) sind für CTMS und auch für das sterisch anspruchsvolle CTPS am besten zugänglich.



J. Chen*, Q. Li, R. Xu,
F. Xiao 2898–2900

Zur Unterscheidung der Silanolgruppen im mesoporösen Molekularsieb MCM-41

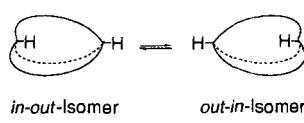
Komplexe des Typs $[\text{PtCl}_2(\text{PEt}_3)(\text{Azakrone})]$ sind durch Austausch des Amminliganden in *trans*- $[\text{PtCl}_2(\text{PEt}_3)(\text{NH}_3)]$ gegen Azakronenether erhältlich. Diese übergangsmetallhaltigen Wirtmoleküle bilden Addukte mit den Kationen NH_4^+ und $t\text{BuNH}_3^+$ sowie dem Komplex *trans*- $[\text{PtCl}_2(\text{PEt}_3)(\text{NH}_3)]$. Dieser ist, wie die Kristallstrukturanalyse zeigt, über Wasserstoffbrückenbindungen an den Wirt gebunden (schematische Darstellung rechts, $\text{R} = \text{PtCl}_2(\text{PEt}_3)$).



B. R. Cameron, S. S. Corrent,
S. J. Loeb* 2900–2902

Übergangsmetallkomplexe als Wirt und als Gast: Koordination eines Platin-Ammin-Komplexes in zweiter Sphäre an einen Platin-haltigen Azakronenether

Das Durchschwingen einer verbrückenden Kette ist die Ursache für die *in-out*-Isomerie bei Bicyclen (schematische Darstellung rechts). Dieses Phänomen wurde nun mit einem neuartigen Peptid-Makrobicyclus NMR-spektroskopisch untersucht. Die beiden *in-out*-Konformere, die sich aufgrund einer stereochemischen Markierung in einer der drei Brücken unterscheiden, konnten getrennt werden; die Halbwertszeit der Gleichgewichtseinstellung in Lösung beträgt mehrere Tage.

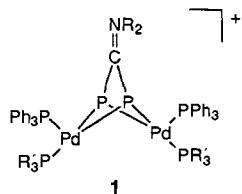


in-out-Isomer *out-in*-Isomer

R. S. Wareham, J. D. Kilburn*,
D. L. Turner, N. H. Rees,
D. S. Holmes 2902–2904

Homöomorphe Isomerie in einem Peptid-Makrobicyclus

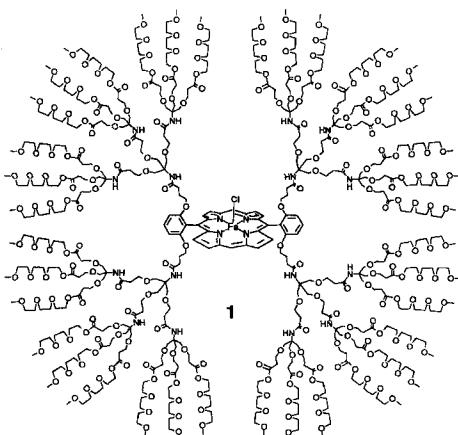
Zwei pyramidalisierte μ_2 -Phosphiniden-Einheiten enthalten das rechts gezeigte Kation **1**, das röntgenstrukturanalytisch als BF_4^- -Salz charakterisiert wurde. **1** wurde durch Erhitzen eines Diphosphapalladacyclobutens in Gegenwart eines Diphosphirenumsalzes in Dichlormethan erhalten. $\text{R} = i\text{Pr}$, $\text{R}' = c\text{-C}_6\text{H}_{11}$.



Y. Canac, A. Baceiredo, H. Gornitzka,
D. Stalke, G. Bertrand* 2904-2906

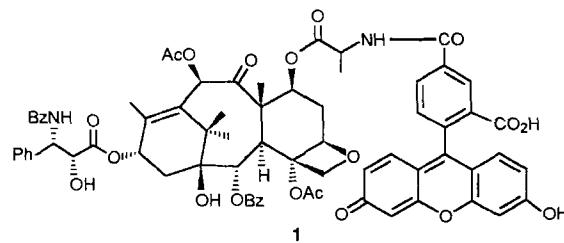
Ein kationisches 1,3-Diphospho-2,4-dipallada(II)-tricyclo[1.1.1]pentan-Derivat: das erste strukturell charakterisierte pyramidalen μ_2 -Phosphiniden

Drastisch unterscheidet sich das Redoxverhalten der Verbindung **1**, eines Dendrimers der zweiten Generation, von dem des entsprechendem Dendrimers der ersten Generation, das keine dicht gepackte dendritische Umhüllung aufweist. Das ungewöhnlich positive $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ -Redoxpotential (+0.19 V vs. SCE) von **1** in Wasser wird auf die starke Abschirmung des Häm-Kernes vom externen Lösungsmittel durch die dendritische Hülle zurückgeführt.



P. J. Dandliker, F. Diederich *,
J.-P. Gisselbrecht, A. Louati,
M. Gross * 2906-2909

Weiterhin bioaktiv und unerwartet gut wasserlöslich ist das Fluorescein-markierte Taxol 1, mit dem zum ersten Mal der Angriff des Wirkstoffs auf das Mikrotubulus-System in Zellkulturen sichtbar gemacht werden konnte.



A. A. Souto, A. U. Acuña,
J. M. Andreu, I. Barasoain, M. Abal,
F. Amat-Guerri* 2910-2912

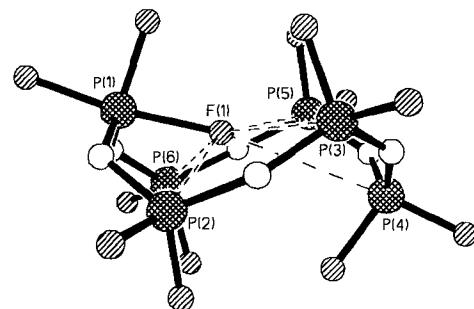
Fluoreszierende, wasserlösliche Taxolderivate

Je sechs auf einen Streich. Durch eine neue Strategie zur Zufalls-Glycosylierung von nichtgeschützten Zuckern gelang die Herstellung von kleinen Oligosaccharid-Bibliotheken. Mit Tri-*O*-benzyl-L-fucopyranosyltrichloracetimidat als Donor und β Gal(1 \rightarrow n) β GlcNAc-OR ($n = 3, 4, 6$; R = (CH₂)₈OC₆H₄-*p*-OMe) als Aczeptoren entstehen in DMF jeweils alle sechs Trisaccharide in etwa gleichen Mengen. Erstaunlich ist, daß dabei alle freien OH-Gruppen ähnlich schnell fucosyliert werden.

O. Kanie, F. Barresi, Y. Ding, J. Labbe,
A. Otter, L. S. Forsberg, B. Ernst,
O. Hindsgaul* 2912-2915

Herstellung von Oligosaccharid-Bibliotheken durch Zufalls-Glycosylierung

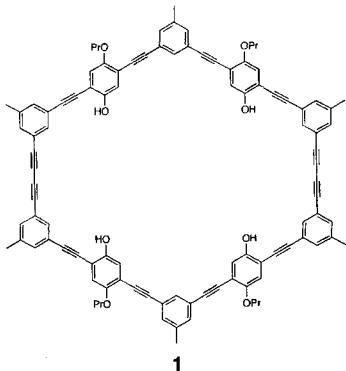
Im Zentrum des Moleküls – und damit dort, wo es für Fluorchemiker immer steht – befindet sich eines der Fluoratome der PF_3 -Einheit im zwölfgliedrigen Heterocycle $\text{P}_6\text{N}_6\text{F}_{13}^-$ (Strukturbild rechts). Im Achtring $\text{P}_4\text{N}_4\text{F}_9^-$ dagegen tritt das entsprechende Fluoratom mit den drei weiteren Phosphorzentren in Wechselwirkung und bildet die Spitze einer verzerrten quadratischen Pyramide.



E. Lork, D. Böhler,
R. Mews* 2915-2917

Fluorphosphazenat-Ionen: ein Weg zur Komplexierung von Fluorid-Ionen

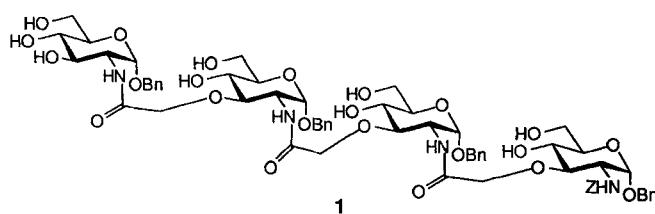
Ein kettensteifes molekulares Rückgrat mit hydrophilen und hydrophoben Substituenten zeichnet das makrocyclische Amphiphil **1** aus, das im Grammaßstab zugänglich ist. Wie die Kristallstrukturanalyse von **1** nach Umkristallisieren aus Pyridin zeigt, weisen die polaren Phenoxygruppen nach außen, und der Ring bildet einen hydrophoben Innenraum.



S. Höger*, V. Enkelmann 2917–2919

Synthese und Struktur eines formtreuen makrocyclischen Amphiphils

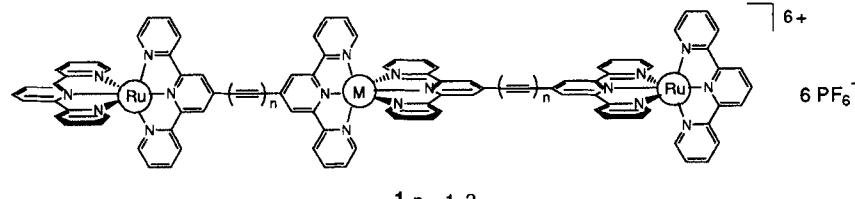
Block für Block lassen sich Kohlenhydrataminosäuren zu Oligosacchariden zusammensetzen, womit ein einfacher Zugang zu einer Verbindungsklasse gefunden ist, die für physiologische Prozesse große Bedeutung hat. Die Praktikabilität der Verknüpfungsmethode über Peptidbindungen wird anhand der Synthese des Tetramers **1** demonstriert.



H. P. Wessel*, C. Mitchell, C. M. Lobato, G. Schmid 2920–2921

Saccharid-Peptid-Hybride als neuartige Oligosaccharidmimetica

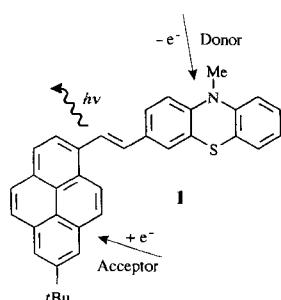
Alkinbrücken eignen sich hervorragend, um den lichtinduzierten Elektronen-, Loch- oder Energietransfer zwischen den Metallzentren eines Mehrkernkomplexes zu fördern. Dies unter anderem ergaben die Studien an den Zn^{II}-, Fe^{II}- und Co^{II}-Komplexen des Typs **1**.



V. Grosshenny, A. Harriman*, R. Ziessel* 2921–2925

Ein Schritt auf dem Weg zu molekularen Drähten: Elektronenlokalisierung, -aus tausch und -transfer in vielkernigen Komplexen mit Alkinbrücken

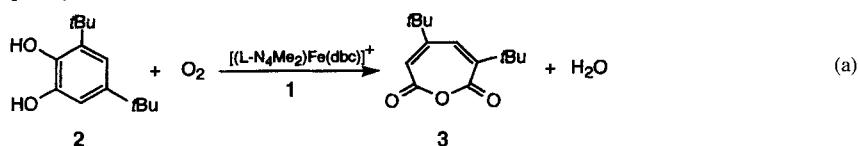
Um Elektronenübertragung, Elektronen- und Molekülstruktur mit den optischen und elektrochemischen Eigenschaften von Verbindungen korrelieren zu können, wurden Donor/Acceptor-substituierte Stilbenoide wie **1** synthetisiert und untersucht. **1** zeigt beispielsweise eine elektrochemisch induzierte Lumineszenz bei der sequentiellen Bildung von Radikalkation und -anion, wobei beide Redoxprozesse reversibel sind.



A. Knorr, J. Daub* 2925–2927

Lumineszenz durch Elektronentransferaktivierung: fluoreszente Donor/Acceptor-substituierte stilbenoide Verbindungen mit pyrenoiden und heteroaromatischen Teilstrukturen

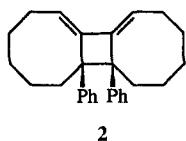
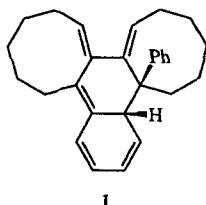
Das Komplexkation 1 reagiert fast quantitativ mit molekularem Sauerstoff zu 3,5-Di-*tert*-butylmuconsäureanhydrid **3** und 3,5-Di-*tert*-butyl-5-carboxymethyl-2-furanon im Verhältnis 1:1. In der katalytischen Oxygenierung von **2** [Gl. (a)] entsteht **3** in 70% Ausbeute mit Turnoverzahlen von 54. Die Reaktionsweise intradiolspaltender Catechol-Dioxygenasen lässt sich also mit **1** modellhaft nachvollziehen (*dbcH* = 3,5-Di-*tert*-butylcatechol; *L-N₄Me₂* = *N,N'*-Dimethyl-2,11-diaza[3.3](2,6)pyridinophan).



W. O. Koch, H.-J. Krüger* 2928–2931

Ein sehr reaktives und katalytisch wirksames Modellsystem für intradiolspaltende Catechol-Dioxygenasen: Struktur und Reaktivität von Eisen(III)-Catecholatkomplexen von *N,N'*-Dimethyl-2,11-diaza[3.3](2,6)pyridinophan

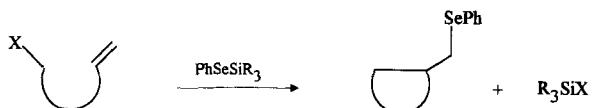
Kinetisch kontrolliert verläuft die Dimerisierung der Titelverbindung unter Beteiligung einer Phenylgruppe. Erst die Thermolyse des Dimers **1** liefert das thermodynamisch begünstigte Dimer **2**, das aber, anders als die Dimere von bekannten Cycloalolenen mit acht oder weniger Ringgliedern, die *cis*-Konfiguration aufweist.

**2**

M. Christl*, M. Rudolph,
E.-M. Peters, K. Peters,
H. G. von Schnering 2931–2934

1-Phenyl-1,2-cyclooctadien dimerisiert auf ungewöhnliche Weise

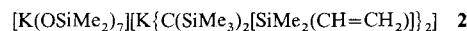
Durch reduktive Spaltung der Se-Si-Bindung in PhSeSiR_3 ($\text{R}_3 = \text{Ph}_2/\text{Bu}$) lassen sich *in situ* das entsprechende Silylradikal und das Anion PhSe^- erzeugen und, wie unten schematisch gezeigt, für eine Vielzahl von Cyclisierungen einsetzen. $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$.



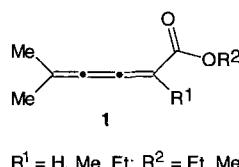
G. Pandey*,
K. S. S. P. Rao 2934–2935

Eine neue Strategie für Radikalketten-Gruppenübertragungsreaktionen: reduktive Aktivierung von PhSeSiR_3 durch photoinduzierten Elektronentransfer (PET)

Deutlich unterschiedlich umgeben sind die beiden Kalium-Ionen in **1** im Kristall. Dies rechtfertigt die Formulierung als Kaliumsalz eines Potassats. Beim Versuch, die analoge Verbindung mit $[\text{C}(\text{SiMe}_3)_2\{\text{SiMe}_2(\text{CH}=\text{CH}_2)\}]^-$ als Anion zu synthetisieren, wurden nach vier Wochen Kristalle von **2** erhalten, das wohl durch Reaktion mit Schliffett gebildet wurde.



Wer hätte das gedacht? In nur vier Stufen erhält man ausgehend von kommerziell erhältlichen Alkinolen acceptorsubstituierte Butatriene **1** in guten Gesamtausbeuten. Im wichtigsten Schritt der Synthese werden Allene einfach „verlängert“.



$\text{R}^1 = \text{H}, \text{Me}, \text{Et}; \text{R}^2 = \text{Et}, \text{Me}$

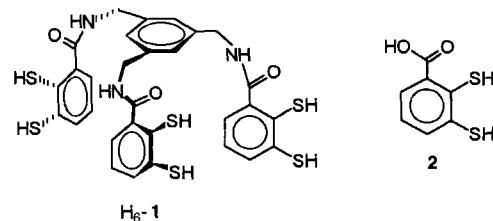
C. Eaborn, P. B. Hitchcock, K. Izod,
J. D. Smith* 2936–2937

Zwei Diorganopotassate und die Struktur von $[\text{K}(\text{C}_6\text{H}_6)][\text{K}\{\text{C}(\text{SiMe}_3)_2(\text{SiMe}_2\text{Ph})\}_2]$ im Kristall

R. W. Saalfrank*, A. Welch,
M. Haubner 2937–2938

Butatriene durch Cumuohomologisierung von Propadienen

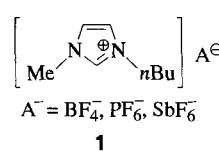
Der tripodale Hexathiol-Ligand $\text{H}_6\text{-1}$ ist durch Kupplung von 2,3-Dimercaptobenzoësäure **2** mit 1,3,5-Tris(aminomethyl)benzol zugänglich. Der sechszähnige Ligand $\text{H}_6\text{-1}$ bildet mit $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2]$ einen dreikernigen Komplex und mit $[\text{Mo}(\text{O})_2(\text{acac})_2]$ die Verbindung $[\text{Mo}(\text{I})]$.



F. E. Hahn*, W. W. Seidel 2938–2941

Synthese und Koordinationschemie von *ortho*-funktionalisiertem Dimercaptobenzol: Bausteine für tripodale Hexathiol-Liganden

Eine deutliche Erweiterung des Anwendungsbereiches der Zweiphasenkatalyse bringen ionische Flüssigkeiten von Typ **1**. Denn nun können auch in Wasser nur wenig lösliche oder instabile Substrate, Komplexe und Liganden für diese industriell hochinteressante Variante der Homogenkatalyse eingesetzt werden.



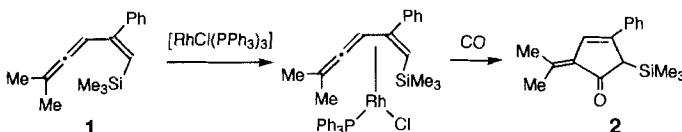
$\text{A}^- = \text{BF}_4^-, \text{PF}_6^-, \text{SbF}_6^-$

1

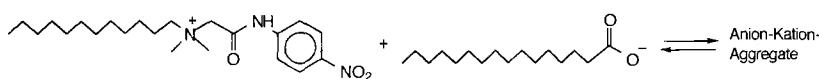
Y. Chauvin*, L. Mußmann,
H. Olivier 2941–2943

Flüssige 1,3-Dialkylimidazoliumsalze als Lösungsmittel für die Katalyse in Zweiphasensystemen: durch Rhodiumkomplexe katalysierte Hydrierung, Isomerisierung und Hydroformylierung von Alkenen

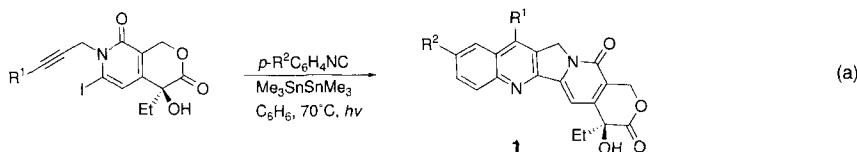
η^2 - und η^4 -koordinierte (Vinylallen)rhodium(I)-Komplexe können durch Liganden-austausch hergestellt werden, wobei am Allenterminus unsubstituierte Verbindungen η^2 -Komplexe bilden. Vinylallene wie **1** reagieren mit CO über η^4 -Komplexe in einer neuen, Rh^I-katalysierten [4 + 1]-Cycloaddition zu den Cyclopentenen **2**.



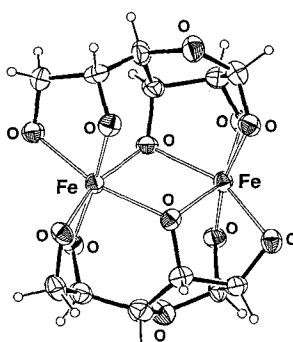
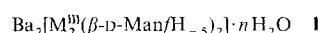
Leider findet keine „schnelle Spaltung von Amidbindungen unter milden Bedingungen“ statt, wenn Gemische aus einem kationischen Tensid mit aktivierter Amid-Funktion und Hexadecanoat-Ionen als anionischem Tensid in wäßrigem Puffer bei pH 8 und 25,0 °C zusammengebracht werden. Vielmehr bilden sich Anion-Kation-Aggregate. Über die „schnelle Spaltung“ hatten Menger et al. im vergangenen Jahr in der *Angewandten Chemie* berichtet.



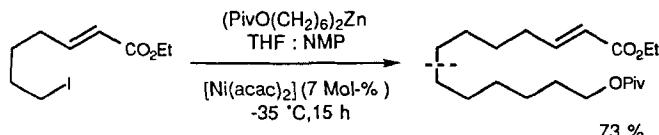
Wie in wenigen Stufen komplexe Moleküle aufgebaut werden können, wird anhand einer radikalischen Kaskadenreaktion [Gl. (a)] deutlich, mit der der Antitumor-Wirkstoff (20S)-Camptothecin **1** ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$) zugänglich ist. Aber auch substituierte Camptothecine **1** ($\text{R}^1 = \text{H}, \text{Et}; \text{R}^2 = \text{OMe}, \text{OH}$) konnten über diese Route leicht hergestellt werden. Diese sind unmittelbare Vorstufen von Verbindungen, die bessere Löslichkeitseigenschaften unter pharmakologischen Aspekten aufweisen und sich bereits in der klinischen Prüfung befinden.



Durch ein Monosaccharid verbrückt statt über Hydroxo- und Oxo-Brücken vernetzt sind die beiden dreiwertigen Atome in den Komplexen **1** ($\text{M} = \text{Fe}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Al}, \text{Ga}; n \approx 13$). In wäßrig-alkalischer Lösung sind alle fünf aciden Protonen der in der Furanose-Form vorliegenden D-Mannose abgespalten, so daß diese als ein pentaanionischer, fünfzähliger Ligand fungiert. Rechts ist die Struktur des Anions in **1** für $\text{M} = \text{Fe}$ im Kristall dargestellt.



Mit polyfunktionellen Dialkylzinkverbindungen und primären Alkyliodiden, die eine Doppelbindung in 4- oder 5-Stellung aufweisen, lassen sich bereits bei -35°C innerhalb weniger Stunden nickelkatalysierte Kreuzkupplungen durchführen, wie unten exemplarisch gezeigt. Dabei entstehen in guten Ausbeuten polyfunktionelle Produkte. NMP = *N*-Methyl-2-pyrrolidinon, Hacac = Acetylacetone, Piv = Pivaloyl.



M. Murakami*, K. Itami,
Y. Ito* 2943–2946

Eine Studie zur Koordination von Vinylallen und zu einer Folgereaktion – der neuen Rhodium-katalysierten carbonylierenden [4 + 1]-Cycloaddition

W. K. Fife*, S. Liu 2946–2948

„Schnelle Spaltung von Amidbindungen“ oder reproduzierbare, konzentrations- und zeitabhängige Aggregation anionischer und kationischer Tenside?

D. P. Curran*, S.-B. Ko,
H. Josien 2948–2950

Kaskaden-Radikalreaktionen von Isocyaniden: eine zweite Generation der Synthese von (20S)-Camptothecin, Topotecan, Irinotecan und GI-147211C

J. Burger, C. Gack,
P. Klüfers* 2950–2951

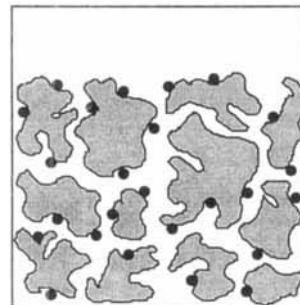
Fünffach deprotonierte D-Mannose als Ligand in homoleptischen, zweikernigen Metallaten des dreiwertigen Eisens, Vanadiums, Chroms, Aluminiums und Galliums

A. Devasagayaraj, T. Stüdemann,
P. Knochel* 2952–2954

Eine neue nickelkatalysierte Kreuzkupplung zwischen sp^3 -C-Zentren

Erstmals über Sauerstoff oder Stickstoff gebundene Substituenten R am Silicium enthalten die hier vorgestellten Verbindungen des Typs $RSi(NH_2)_3$. Diese lassen, wie schon von den isoelektronischen Silantriolen $RSi(OH)_3$ her bekannt, eine reichhaltige Folgechemie erwarten – selektive Substitutionen wurden bereits durchgeführt – und sollten ideale Edukte für Dendrimere und Keramiken sein.

Präformierte und größenselektiv hergestellte Ammoniumsalz-stabilisierte Metallcluster (z.B. Pd oder Ni) und Dimetallcluster (z.B. Pt/Sn) lassen sich gezielt auf die äußere Oberfläche von festen Trägern wie Al_2O_3 plazieren (immobilisieren), ohne daß dabei eine unerwünschte Wanderung in die Poren des Trägermaterials eintritt. Erste Versuche zeigen, daß solche Cortex-Katalysatoren bei Hydrierversuchen eine deutlich erhöhte Aktivität aufweisen.



K. Wraage, A. Künzel,
M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt,
H. W. Roesky* 2954–2956

Synthese und Strukturen von Tri- und Tetraaminosilanen

M. T. Reetz*, S. A. Quaiser,
R. Breinbauer, B. Tesche 2956–2958

Eine neue Strategie in der heterogenen Katalyse: das Design von Cortex-Katalysatoren

* Korrespondenzautor

Veranstaltungen 2798

Stichworte 2960

Jahresregister der Aufsätze und Highlights 2967

Neue Produkte 2801

Autorenregister und Konkordanz 2961

Autorenjahresregister 2971

Neuerscheinungen 2959

Vorschau 2962

Stichwortjahresregister 2983

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

Chemistry—A European Journal finden Sie nach S. 3022 mit einem eigenen Inhaltsverzeichnis.