

GDCh

ÖGH

# Nachrichten

## aus der Chemie

05 | 2008

Zeitschrift der  
Gesellschaft  
Deutscher  
Chemiker

ISSN 1439-9598  
56 (05) 503 - 622  
D 4158  
Mai 2008

02 | 2008

Mitteilungsblatt  
der Gesellschaft  
Österreichischer  
Chemiker

Verlagspostamt 1010 Wien  
P.b.b. / 05Z036512 M

### Euchems-Kongress

Igor Tkatchenko: „Starting a tradition“ | S. 530

### Biotechnik

Spinnenseide | S. 516

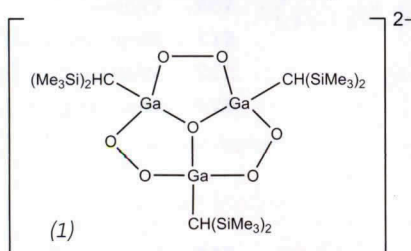
**Spektroskopie** | S. 551



# Chemie

## Feuer samt Wasser?

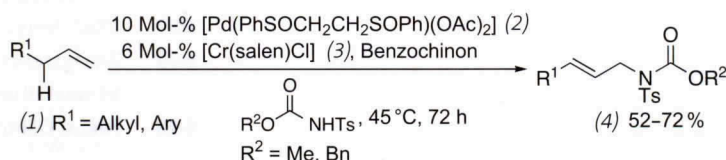
Feuer und Wasser können miteinander nicht existieren – genauso verhält es sich mit Oxidations- und Reduktionsmitteln. Uhl und Halvagar liefern jetzt jedoch eine Ausnahme von dieser Regel [Angew. Chem. 2008, 120, 1981]: Ausgehend von stark reduzierendem  $[\text{Li}(\text{OEt}_2)][\text{H}_3\text{GaCH}(\text{SiMe}_3)_2]$  und stark oxidierendem  $(\text{H}_2\text{O}_2)\text{dabco}$



(dabco = Diazabicyclooctan) synthetisieren sie das Alkylgalliumperoxid  $[\text{GaCH}(\text{SiMe}_3)_2\text{O}_2]^{2-}$  (1). In (1) gibt es neben oxidierenden Peroxogruppen auch noch stark reduzierende Ga-C-Bindungen. (1) entsteht in guten Ausbeuten (69 %) und ist aufgrund der hohen Dichte an Peroxideinheiten ein ideales Reagenz für Sauerstoffübertragungsreaktionen. AS

## Allylische Aminierung durch C-H-Aktivierung

Klassische Methoden zur Synthese von Aminen wie Alkylierungen oder Buchwald-Hartwig-Aminierungen erfordern funktionalisierte Vorstufen zur Einführung des Stickstoffatoms. Der direkte intermolekulare Ersatz eines Wasserstoffatoms wäre eine attraktive Strategie. White und Mitarbeiter berichten jetzt von einer solchen Reaktion [J. Am. Chem. Soc. 2008, 130, 3316]. Durch kooperative Katalyse mit den Palladium- und Chromkatalysatoren (2) und (3) in Gegenwart von Benzochinon gelang ihnen die Synthese allylischer Amine (4) aus terminalen Alkenen (1). UJ



## Domino-Effekt

Nanopartikel dienen häufig als Sonden, beispielsweise in biologischen Systemen. Für ihre Anbindung sollten sie vorzugsweise monofunktionalisiert sein, um eine Vernetzung der zu markierenden (Bio-)Moleküle zu vermeiden. Einen originellen Ansatz dazu stellen Krüger et al. vor [J. Am. Chem. Soc. 2008, 130, 2710]. Sie bedeckten zuerst Goldnanopartikel mit einer Monoschicht von 4-Thiostyrol und stießen dann mit genau einem Initiatormolekül pro Nanopartikel die Polymerisation dieser Schicht an – ein Mechanismus, der an die Befruchtung einer Eizelle bei Eukaryoten erinnert. Das Polymer umschließt das Partikel fest, das herausschauende Ende des Initiatorfragments (in diesem Fall eine Carboxylgruppe) lässt sich hingegen für weitere Funktionalisierung nutzen. AT

## Ein potentes (+)-Sparteïn-Surrogat

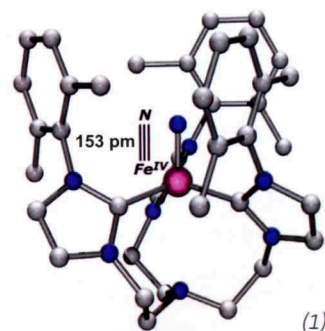
Die stereoselektive Deprotonierung mit sec.-BuLi und (–)-Sparteïn ist eine häufig genutzte Reaktion zum Aufbau von Stereozentren. Aufgrund der Vielzahl möglicher Anwendungen der so zugänglichen enantiomerenangereicherten Alkylolithium-Verbindungen und durch das Fehlen einer effizienten, katalytischen, asymmetrischen C-H-Aktivierung wäre es von großem Nutzen, wenn Surrogate für das bisher schlecht verfügbare (+)-Sparteïn präparativ einfach zugänglich wären. O'Brien berichtet nun über ein leicht darstellbares und in beiden optischen Formen zugängliches Surrogat ausgehend von trans-Cyclohexan-1,2-diamin [Org. Lett. 2008, 10, 1409]. In einzelnen Reaktionen lassen sich ähnlich hohe Enantioselektivitäten bei Deprotonierungen beobachten wie beim (–)-Sparteïn. BP

## D<sub>2</sub>-Gas aus H<sub>2</sub> und D<sub>2</sub>O

Isotopenmarkierte organische Moleküle sind wichtige Marker in der chemischen, biologischen und medizinischen Forschung. Deuteriumgas lässt sich über eine katalysierte Reduktion leicht in ungesättigte Verbindungen einbauen. Nachteil dieser Methode ist jedoch der hohe Preis des bislang durch elektrochemische Zersetzung von D<sub>2</sub>O generierten D<sub>2</sub>. Sajiki und Mitarbeitern ist nun eine präparativ einfache Darstellung von D<sub>2</sub> gelungen, indem sie H<sub>2</sub> und D<sub>2</sub>O mit katalytischen Mengen Pd/C umsetzten [Chem. Eur. J. 2008, 14, 3371]. Ungesättigte Verbindungen wie Alkene, Alkine, Halogenaromaten, Alkohole, Nitrile oder Ketone lassen sich so positionsselektiv deuterieren. BP

## Ein molekularer Eisennitridkomplex

Molekulare  $\text{Fe}\equiv\text{N}$ -Komplexe sind von herausragender Bedeutung für die Stickstofffixierung sowohl in vivo (Nitrogenasen) als auch in vitro (Haber-Bosch-Prozess). Mit  $[(\text{TIMEN}^{\text{mes}})\text{FeN}]^+$



(TIMEN<sup>mes</sup> = tris-[2-(3-mesityl-imidazol-2-yliden)ethyl]amin) (1) haben Meyer et al. durch Photolyse des Azidkomplexes  $[(\text{TIMEN}^{\text{mes}})\text{Fe}(\text{N}_3)]^+$  einen Eisennitridkomplex dargestellt und strukturell charakterisiert [Angew. Chem. 2008, 120, 2721]. Die Untersuchungen deuten auf eine komplexe Bindungssituation hin, wobei das Mößbauerspektrum gut zu einer d<sup>4</sup>, S = 0,  $\text{Fe}^{\text{IV}}\equiv\text{N}$ -Spezies passt. (1) ist ungewöhnlich luft- und feuchtigkeitsstabil, reagiert aber mit Protonenquellen, so dass Folgeuntersuchungen möglich sind. AS