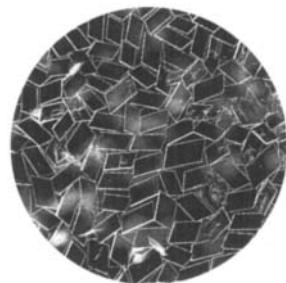


ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

97 (1985) 6

Das Titelbild zeigt polykristalline Krusten von Glycin. Die Fähigkeit von Leucin, an der Luft/Lösung-Grenzfläche schwimmende Glycinkristalle auszurichten, und die anschließende enantioselektive Adsorption an den zur Lösung weisenden Flächen wurde ausgenutzt, um racemische Aminosäuren in Enantiomere zu trennen. Zahlreiche weitere Anwendungen maßgeschneiderter Inhibitoren zur Steuerung von Wachstum und Auflösung organischer Kristalle beschreibt eine Arbeitsgruppe vom Weizmann Institute of Science, Rehovot (Israel), in einem Aufsatz auf S. 476 ff.



Aufsätze

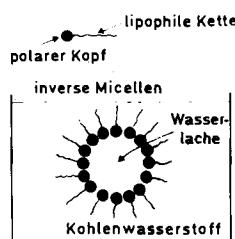
Die kritische Beurteilung von Veränderungen in komplexen Stoffsystemen, z.B. einem Organismus oder einem Ökotop, durch synthetisierte oder anthropogen mobilisierte Substanzen ist nur mit zuverlässigen analytischen Daten möglich. Die Kenntnis dieser Daten hilft, Risiken kalkulierbar zu machen und die wachsenden Ängste vor „kleinen Mengen“ abzubauen. Die Analytische Chemie nimmt damit heute eine stark gesellschaftsrelevante Aufgabe wahr. Methodische und forschungspolitische Strategien werden skizziert.

G. Tölg*, R. P. H. Garten

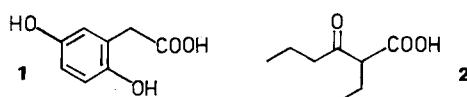
Angew. Chem. 97 (1985) 439 ... 448

Große Angst vor kleinen Mengen – die Bedeutung der Analytischen Chemie in der modernen Industriegesellschaft am Beispiel der Spurenanalytik der Elemente

Die Solubilisierung von Enzymen in unpolaren Lösungsmitteln gelingt durch inverse Micellen, die sich in flüssigen Kohlenwasserstoffen in Gegenwart von wenig Wasser und einem Tensid bilden. Enzyme in inversen Micellen können mit wasserunlöslichen Substraten reagieren. Als Beispiel sei die Oxidation von Linolsäure mit Lipoxygenase genannt. Damit lässt sich die biotechnologisch wichtige Anwendung von Enzymen als „Reagentien“ wesentlich erweitern.



Neue Einblicke in Stoffwechselprozesse eröffnet die chromatographisch-massenspektrometrische Untersuchung biologischer Flüssigkeiten wie Blut, Harn und Schweiß. Zwei Beispiele von vielen: Im Harn von Kranken, denen es an Homogentisinsäure-Oxidase mangelt, wurde Homogentisinsäure **1** in großen Mengen nachgewiesen. Diabetiker scheiden im Harn 2-Ethyl-3-oxohexansäure **2** aus, da sie anscheinend Schwierigkeiten haben, diesen Stoff, der über Weichmacher in den Körper gelangt, weiter abzubauen.



P. L. Luisi*

Angew. Chem. 97 (1985) 449 ... 460

Enzyme als Gastmoleküle in inversen Micellen

G. Spiteller*

Angew. Chem. 97 (1985) 461 ... 476

Kombination chromatographischer Trennmethoden mit der Massenspektrometrie – ein modernes Verfahren zur Stoffwechseluntersuchung

So verschiedene Gebiete wie die Stereochemie und die Materialwissenschaften profitieren von der Kenntnis des Einflusses maßgeschneideter Inhibitoren auf Wachstum und Auflösung organischer Kristalle. Konglomerate aus enantiomeren Verbindungen können getrennt oder Kristalle mit erwünschter Morphologie erhalten werden. Bei der Auflösung organischer Kristalle in Gegenwart dieser Additive bilden sich auf ausgewählten Kristallflächen definierte Ätzfiguren (Beispiel rechts: (010)-Fläche von D-Asparagin).



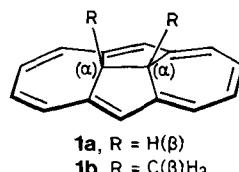
L. Addadi*, Z. Berkovitch-Yellin*, I. Weissbuch, J. van Mil, L. J. W. Shimon, M. Lahav*, L. Leiserowitz*

Angew. Chem. 97 (1985) **476** ... 496

Wachstum und Auflösung organischer Kristalle in Gegenwart von Additiven – ein Beitrag zu Stereochemie und Materialwissenschaften

Zuschriften

Einen direkten Vergleich der hyperkonjugativen Delokalisation in die C–H- und die C–C- σ -Bindung ermöglicht die ESR-spektroskopische Untersuchung der Radikal-Kationen **1a, **b** $\circ\circ$. Es wurde gefunden, daß die „hyperkonjugativen Fähigkeiten“ der C–C-Bindung deutlich kleiner sind als die der C–H-Bindung; dies Ergebnis steht im Widerspruch zu Befunden von MO-theoretischen Rechnungen.**

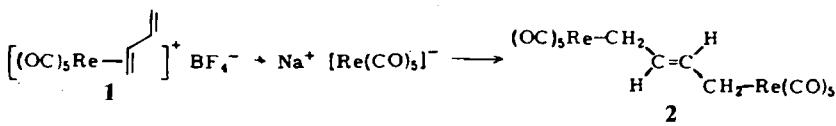


F. Gerson*, W. Huber

Angew. Chem. 97 (1985) **496** ... 498

Hyperfeinkopplung mit ¹³C-Kernen in Alkylgruppen, ein Beitrag zum Problem der C-C- und C-H-Hyperkonjugation

Die Addition des Pentacarbonylrhenat-Ions an das koordinierte Olefin im Komplexkation **1 führt zum Komplex **2**, in dem erstmals eine σ - η^1 , σ - η^1 -C₄H₆-Brücke realisiert wurde. Der Bau von **2** konnte durch eine Röntgen-Strukturanalyse geklärt werden.**



W. Beck*, K. Raab, U. Nagel,
W. Sacher

Angew. Chem. 97 (1985) **498** ... 499

Pentacarbonylolefins- und -diolefinrhenium-Komplexkationen; Synthese und Struktur des 2-Buten-1,4-diyli-verbrückten Carbonyldirhenium-Komplexes *trans*-[(OC)₅ReCH₂CH=CHCH₂Re(CO)₅]

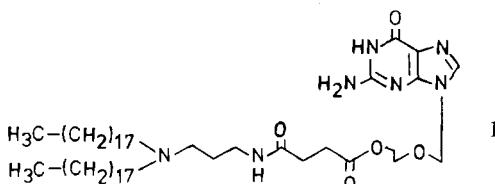
Unter Erhöhung der Koordinationszahlen von 6:6 auf 7:7 verläuft die Umwandlung der Normaldruck-Modifikation von NaGe, der einzigen Verbindung im NaGe-Typ, in eine NaPb-Typ-Modifikation unter Druck. Damit verbunden ist ein Dichteanstieg um ca. 6%. Der Aufbau der Ge-Teilstruktur aus isolierten Tetraedern bleibt erhalten. Stark veränderte elektrische Eigenschaften werden von einer Modifikation mit 8:8-Koordination erwartet, die bei noch höheren Drücken erhalten werden könnte.

J. Evers*, G. Oehlinger, G. Sextl,
A. Weiß

Angew. Chem. 97 (1985) **499** ... 500

NaGe bei hohen Drücken im NaPb-Typ

Acycloguanosin, ein Nucleosid-Analogon mit stark antiviraler Aktivität, wurde über einen hydrolysbaren Spacer kovalent mit einem doppelkettingen Lipid zum amphiphilen Wirkstoffmolekül **1 verknüpft. **1** bildet in Wasser Liposomen, die als Transportform dieses Pharmakons fungieren könnten.**

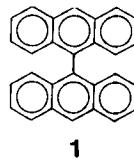


H. Rosemeyer, M. Ahlers,
B. Schmidt, F. Seela*

Angew. Chem. 97 (1985) **500** ... 502

Ein Nucleolipid mit dem antiviralen Acycloguanosin als Kopfgruppe – Synthese und Liposomenbildung

In hochreinem flüssigen SO₂ konnte erstmals das Tetrakation von 9,9'-Bianthryl 1 anodisch erzeugt und cyclovoltammetrisch charakterisiert werden. Die Lebensdauer von 1⁴⁺ liegt bei etwa 1 s. Flüssiges SO₂ eignet sich aufgrund seiner geringen Nucleophilie hervorragend als Lösungsmittel für reaktive Kationen.

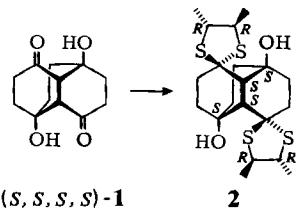


M. Dietrich, J. Mortensen, J. Heinze*

Angew. Chem. 97 (1985) 502 ... 503

Elektrochemische Oxidation von Anthracen und 9,9'-Bianthryl zum Di- bzw. Tetrakation

Ein neues Beispiel für die Anwendung der Bijvoet-Methode ermöglichte – unbeabsichtigt – den Rückschluß auf die Konfiguration der (+)-Weinsäure. Das aus (+)-Weinsäure erhaltene (–)-2,3-Butandithiol ergibt mit racemischem 1 ein Diastereomerengemisch. Die chromatographisch abgetrennte Komponente 2 erwies sich nach Bijvoet als Produkt aus (S,S,S,S)-1 und (R,R)-2,3-Butandithiol; daraus folgt für (+)-Weinsäure (R,R)-Konfiguration.

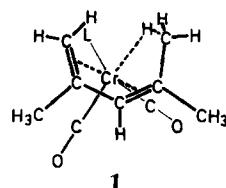


H. Buding, B. Deppisch, H. Musso*, G. Snatzke

Angew. Chem. 97 (1985) 503

Über die absolute Konfiguration der (+)-Weinsäure

Zwei unabhängige, gehinderte Ligandenbewegungen finden in der Titelverbindung 1 statt: Eine der beiden terminalen Methylgruppen weist eine gehinderte Rotation auf, und im Dienliganden beobachtet man eine 1,5-sigmatrope H-Verschiebung. Komplexe mit C-H-Cr-Brücken und 3z2e-Bindung können als Modelle für die Aktivierung von C-H-Bindungen durch Übergangselemente dienen.

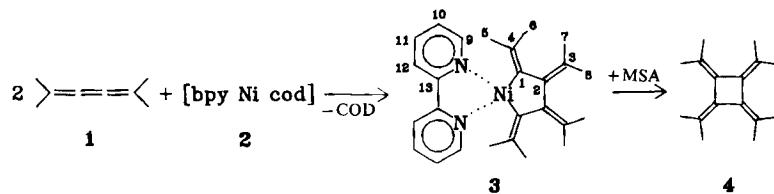


G. Michael, J. Kaub, C. G. Kreiter*

Angew. Chem. 97 (1985) 503 ... 505

Synthese, Struktur und Ligandenbewegung von [Cr(CO)₂P(OCH₃)₃(η⁴-2,4-dimethyl-1,3-pentadien)], einem Komplex mit C-H-Cr-Brücke

Das Nickelacyclopantan 3 läßt sich kristallin in über 80% Ausbeute bei der oxidativen Addition zweier Trienmoleküle 1 an den Nickel(0)-Komplex 2 und gleichzeitige CC-Verknüpfung erhalten. 3 ist Zwischenprodukt bei der Synthese von [4]-Radialen 4, das in über 90% Ausbeute entsteht. bpy = Bipyridyl, cod = 1,5-Cyclooctadien, MSA = Maleinsäureanhydrid.

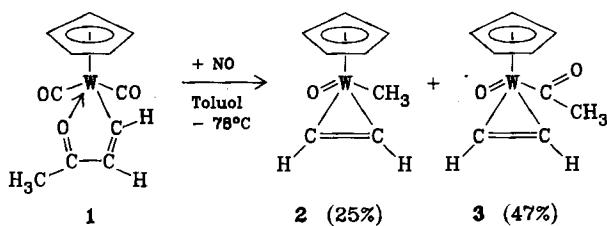


L. Stehling, G. Wilke*

Angew. Chem. 97 (1985) 505 ... 506

Ein Zwischenprodukt einer Nickel-katalysierten [4]-Radialensynthese und seine Folgeprodukte

Die Fragmentierung eines Alkenylketonliganden in einen Alkin- und Methyl- oder Acetyligranden gelingt überraschend bei der Umsetzung von 1 mit Stickstoffmonoxid zu 2 und 3. NO stellt dabei seinen Sauerstoff für die Bildung eines Oxoliganden zur Verfügung.



H. G. Alt*, H. I. Hayen

Angew. Chem. 97 (1985) 506 ... 507

Stickstoffmonoxid als Quelle für Oxoliganden – Acetylen-Oxokomplexe von Wolfram

Ein neuer, löslicher Ziegler-Natta-Katalysator ermöglicht die Herstellung von isotaktischem Polypropylen, das einen höheren Isotaktizitätsgrad aufweist als Polymere, die technisch mit Heterogenkatalysatoren produziert werden. Ferner kann damit isotaktisches Polybuten erhalten werden. Zur Katalyse werden das chirale, starre Zirconocen-Derivat 1 und Methylaluminioxan 2 verwendet. Die Polymerisationsaktivität ist bemerkenswert hoch.

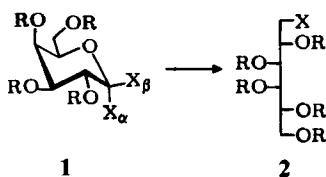
1 [C₂H₄(4,5,6,7-Tetrahydro-1-indenyl)₂ZrCl₂] [Al(CH₃)₂O]_n 2

W. Kaminsky*, K. Küpper, H. H. Brintzinger, F. R. W. P. Wild

Angew. Chem. 97 (1985) 507 ... 508

Polymerisation von Propen und Buten mit einem chiralen Zirconocen und Methylaluminioxan als Cokatalysator

Die Umwandlung von Glycosiden und Disacchariden in Alditol-Derivate gelingt mit Ethyldiboranen(6) in Gegenwart von 9-Methansulfonyloxy-9-borabicyclo[3.3.1]nonan. Beispielsweise läßt sich das Per-O-diethylboryl-D-galactosid **1**, R=BEt₂, X_α=H, X_β=OPh, zum 1-O-Phenyl-D-galactitol-Derivat **2**, R=BEt₂, reduzieren; die Schutzgruppen können abgespalten werden.

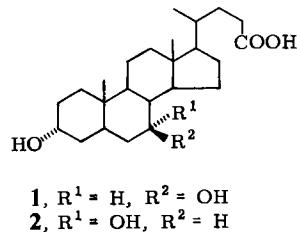


R. Köster*, S. Penadés-Ullate,
W. V. Dahlhoff

Angew. Chem. 97 (1985) 508 ... 510

Katalysierte Acetal-Reduktion mit
≥BH-Boranen - 1-O-Alkyl(aryl)alditole,
Anhydroalditole und 1-O-Alditylalditole
aus O-Glycopyranosiden

Von 80 : 20 auf 95 : 5 läßt sich das Verhältnis von **1** zu **2** steigern, wenn das Edukt, ein 7-Ketosteroid, mit K, Rb oder Cs statt mit Na in tertiären Alkoholen reduziert wird. Ähnlich günstig ist die Reduktion mit Na in Gegenwart von K-, Rb- oder Cs-Salzen. Der Effekt könnte auf einer C-Protonierung des primär gebildeten Ketals beruhen.



C. Giordano*, G. Perdoncin,
G. Castaldi

Angew. Chem. 97 (1985) 510 ... 511

Reduktion von Ketonen mit Alkalimetallen in tertiären Alkoholen: Unerwarteter Effekt von Kationen auf die Stereochemie

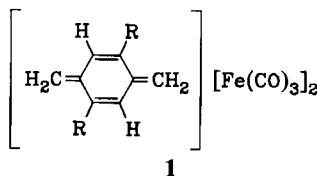
Die berechnete Deformationselektronendichte von Amidoschwefelsäure NH₂SO₃H und die experimentelle Elektronendichte von Natriumthiosulfat Na₂S₂O₃ zeigen im Bereich der S-O-Bindung und der freien Elektronenpaare am Sauerstoff gute Übereinstimmung.

H. Fuess*, J. W. Bats,
D. W. J. Cruickshank, M. Eisenstein

Angew. Chem. 97 (1985) 511 ... 512

Vergleich von berechneter und experimenteller Deformationselektronendichte in Schwefel-Sauerstoff-Verbindungen

Die Stabilisierung von p-Chinodimethanen gelingt durch Komplexbildung. Laut Röntgen-Strukturanalyse befinden sich die beiden Fe(CO)₃-Einheiten in **1**, R=CH₃, auf verschiedenen Seiten des leicht gewellten Sechsringes. Der olefinische Ligand enthält formal zwei Trimethylenmethan-Einheiten.

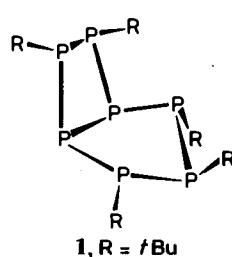


A. R. Koray, C. Krieger, H. A. Staab*

Angew. Chem. 97 (1985) 513 ... 514

Bis(tricarbonyleisen)-para-chinodimethane: Darstellung und Molekülstruktur

Ein anellierter Vierring als Strukturelement eines polycyclischen Phosphans konnte erstmals in der Titelverbindung **1** erhalten werden; die Bildung des Vierrings wird durch sterische Verhältnisse erzwungen. **1**, ein blaßgelber Feststoff, entsteht in 25% Ausbeute aus tBuPCl₂, PCl₃ und Mg.

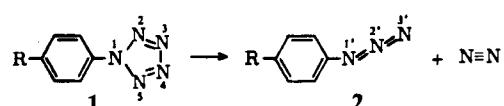


M. Baudler*, M. Michels, J. Hahn,
M. Pieroth

Angew. Chem. 97 (1985) 514 ... 515

P₇tBu₅ – das erste Bicyclo[3.2.0]hepta-phosphan

Daß **p**-Dimethylaminophenylpentazol **1** in Lösung tatsächlich einen Stickstoff-fünfring enthält, ist bei 238–253 K durch ¹⁵N-NMR-Spektroskopie bei natürlicher Isotopenhäufigkeit direkt nachgewiesen worden. Der Zerfall von **1** in das Azid **2** und N₂ ließ sich ebenfalls spektroskopisch – auch bei ¹⁵N-markiertem **1** – verfolgen (R=Me₂N).

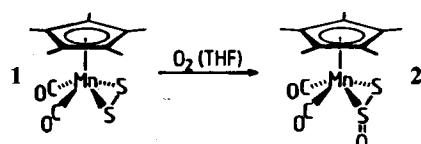


R. Müller, J. D. Wallis,
W. von Philipsborn*

Angew. Chem. 97 (1985) 515 ... 517

Direkter Strukturbeweis für das Pentazol-Ringsystem in Lösung durch ¹⁵N-NMR-Spektroskopie

Schon durch Luftsauerstoff läßt sich der S₂-Komplex **1** zu dem S₂O-Komplex **2** oxidieren. In **2** konnte erstmals der ausgeprägte Acceptorcharakter des Liganden S₂O nachgewiesen werden. Die Bindungen sind im koordinierten S₂O länger als im freien.

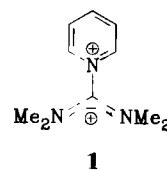


M. Herberhold*, B. Schmidkonz,
M. L. Ziegler, T. Zahn

Angew. Chem. 97 (1985) 517 ... 518

Dischwefelmonoxid als Komplexligand – Herstellung und Molekülstruktur von [(\eta⁵-C₅Me₅)Mn(CO)₂(S₂O)]

Als neuer Typ eines Pyridinium-Ions, das sich nucleophil öffnen lässt, wird das *N*-(Tetramethylformamidinio)-substituierte Ion **1** vorgestellt. Mit Anionen CH-acider Methylenverbindungen bildet es (offenkettige) Azahexamethineutrocyanine. Die Formamidiniumgruppe von **1** wird nicht nucleophil angegriffen.

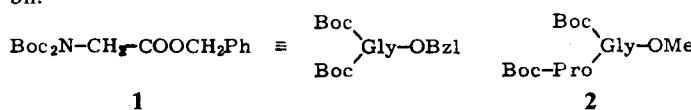


G. Maas*, B. Feith

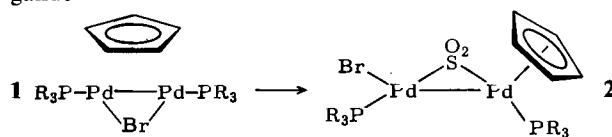
Angew. Chem. 97 (1985) **518** ... 519

Azahexamethineutrocyanine aus einem *N*-(Tetramethylformamidinio)pyridinium-Salz

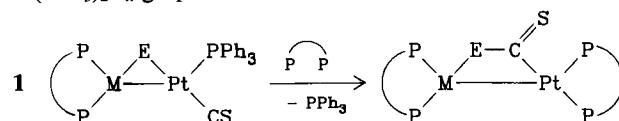
Der Schutz sämtlicher Stickstoffatome in Aminosäuren und Peptiden durch die Boc-Gruppe ist mit einem neuen Verfahren leicht möglich. Dazu wurden Modellverbindungen mit Boc_2O (im Überschuss) in Gegenwart von 4-Dimethylaminopyridin umgesetzt. Beispiele sind die Reaktion von $\text{Boc}-\text{Gly}-\text{OBzI}$ zu **1** und von $\text{Boc}-\text{Pro}-\text{Gly}-\text{OMe}$ zu **2**. Die Produkte sind überraschend stabil.



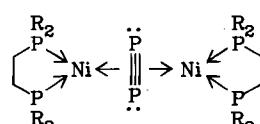
Eine sehr stabile Pd–Pd-Bindung ist im symmetrischen Komplex **1** enthalten. Er addiert kleine Liganden wie CO , CH_3NC und SO_2 (\rightarrow **2**) in Brückenposition; aus den Brückengradienten Cp und Br werden dabei endständige Liganden.



Die metallinierte Rückbildung von CS_2 und CSSe aus den Liganden CS und S bzw. CS und Se gelang überraschenderweise durch Umsetzung der Zweikernkomplexe **1** mit Bisphosphanliganden ($M = \text{Pt}$ oder Pd , $E = \text{S}$ oder Se). Vorstufe von **1** sind Bisphosphan-M-Komplexe, deren CSE-Ligand mit $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2\text{L}_n$ gespalten wird.



Neuartige P_2 -Komplexe **1** sind durch Umsetzung von (chelat) NiCl_2 mit Silylphosphanen erhalten worden. Die Verbindungen **1**, die unter anderem als Analoga von Acetylenkomplexen interessieren, lassen sich nach der Isolobal-Beziehung als Bicyclobutan-Derivate beschreiben.

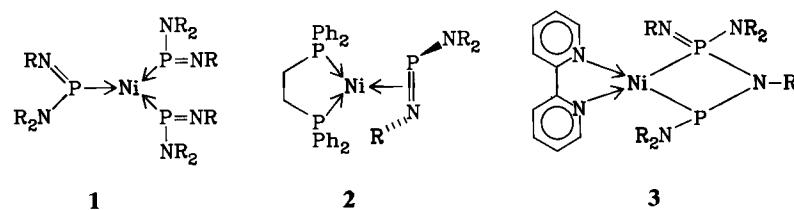


H. Schäfer*, D. Binder, D. Fenske

Angew. Chem. 97 (1985) **523** ... 525

Chelatstabilisierte Diphosphen- und Diphosphorkomplexe des Nickels

Als vielseitiger Synthesebaustein erweist sich der Komplex **1**, $R = \text{SiMe}_3$, bei dessen Reaktion zu **2** ein η^1 - η^2 -Koordinationswechsel des Amino(imino)phosphan-Liganden stattfindet. **3**, das aus **1** durch Umsetzung mit 2,2'-Bipyridin entsteht, ist das erste Metallaazadiphosphhetidin.



O. J. Scherer*, R. Walter,
W. S. Sheldrick

Angew. Chem. 97 (1985) **525** ... 527

Chelatligandgesteuerter η^1 - η^2 -Koordinationswechsel bei Amino(imino)phosphan-Liganden sowie deren Überführung in ein Nickelaazadiphosphhetidin

* Korrespondenzautor