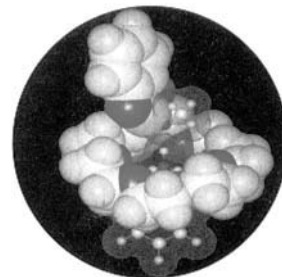


# ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben  
von der Gesellschaft  
Deutscher Chemiker

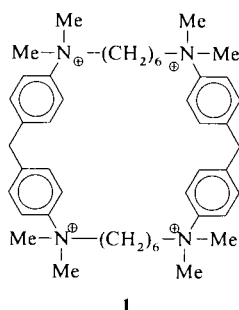
103 (1991) 11

Das Titelbild zeigt eine supramolekulare Verbindung, bestehend aus einem borhaltigen Kronenether als Wirt und zwei Gästen, Benzylamin und Methanol. Die graphische Darstellung basiert auf den Daten einer Röntgenstrukturanalyse, die mit dem Insight-II-Programm verarbeitet wurden. Zur Verdeutlichung der Wirt-Gast-Beziehung wurden die beiden Gäste als Kugel-Stab-Modell mit den van-der-Waals-Oberflächen als violetten Netzen dargestellt (Bor grün, Sauerstoff rot, Kohlenstoff weiß, Wasserstoff blau). Nucleophile und elektrophile Zentren in einer Wirtverbindung ermöglichen die gleichzeitige Bindung unterschiedlich reaktiver Gäste, z.B. eines Substrats und eines Reagens. Ein wichtiges Ziel der supramolekularen Chemie, die Nachahmung von Biokatalysatoren auf chemisch viel einfacherem Niveau, ist näher gerückt. Mehr darüber berichten *M. Reetz* et al. auf S. 1515 ff. Daß die supramolekulare Chemie boomt, zeigen auch der Aufsatz von *H.-J. Schneider* (S. 1419) und so unterschiedliche Zuschriften wie die von *H. Reuter* (S. 1487), *Y. Kobuke* (S. 1513), *F. Hawthorne* et al. (S. 1519) und *A. F. Williams* et al. (S. 1530) in diesem Heft.



## Aufsätze

Die Quantifizierung nichtkovalenter Wechselwirkungen ist für das Verständnis des Phänomens der molekularen Erkennung von zentraler Bedeutung. Entscheidende Hilfestellung leisten hierbei Bindungsstudien an synthetischen Wirt-Gast-Komplexen, die systematische Analysen auf der Grundlage additiver Bindungsinckremente ermöglichen. Dominieren elektrostatische Wechselwirkungen, wie beispielsweise bei der Komplexbildung von Naphthalinderivaten an die makrocyclische Wirtverbindung **1**, so ergeben sich pro Ionenpaar-Wechselwirkung erstaunlich einheitliche Werte von ca.  $5 \text{ kJ mol}^{-1}$ .



H.-J. Schneider\*

*Angew. Chem.* 103 (1991) 1419...1439

Mechanismen der molekularen Erkennung – Untersuchungen an organischen Wirt-Gast-Komplexen

**Hohe Enantiomerenreinheit der Produkte und milde Reaktionsbedingungen** sind unter anderem die Vorteile von enzymkatalysierten Reaktionen. So treten bei enzymkatalysierten, kinetisch kontrollierten Peptidsegmentverknüpfungen keine ungünstigen Konformationseffekte auf, da sie ohne Blockierung von funktionellen Gruppen in den Seitenketten durchgeführt werden können. Erstaunlich ist, daß mit wenigen kinetischen Parametern der Verlauf dieser Umsetzungen beschrieben werden kann. Diese Parameter liefern auch nützliche Abschätzungen zur Optimierung der Peptidausbeute.

V. Schellenberger, H.-D. Jakubke \*

*Angew. Chem.* 103 (1991) **1440**...1452

Proteasekatalysierte kinetisch kontrollierte Peptidsynthese

**Erst annähernd vier Jahre alt und doch schon reif für eine faszinierende Übersicht** ist das Arbeitsgebiet Endiin-Cytostatica/Antibiotica. Die einmalige Molekülstruktur und die beeindruckenden biologischen Wirkungen dieser Verbindungen haben einen Boom ausgelöst, der von der Computer-gestützten Chemie über das Molekül-Design, die chemische Synthese, die molekulare Erkennung und die DNA-Chemie bis zur Medizin reicht. Schwerpunkte dieser Übersicht sind die Synthesen und chemisch/biologischen Eigenschaften von Modellverbindungen der natürlichen Endiin-Antibiotica Neocarzinostatin-Chromophor, Caliceamicine, Esperamicine und Dynemicine.

K. C. Nicolaou \*, W.-M. Dai

*Angew. Chem.* 103 (1991) **1453**...1481

Chemie und Biologie von Endiin-Cytostatica/Antibiotica

## Highlights

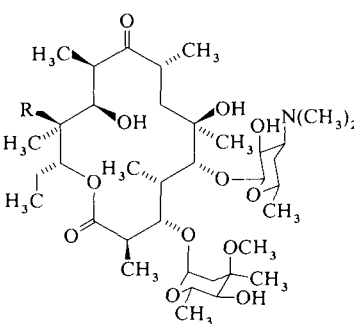
**Ästhetischer Genuß, synthetischer Nutzen und Modellcharakter** sind die Hauptgründe für das Interesse an helicalen Verbindungen. Nachdem schon einige Doppelhelixverbindungen metallinduziert zugänglich wurden, gelang nun Williams et al. die Synthese einer Tripelhelixverbindung, indem sie zwei Metall-Ionen, die oktaedrische Koordination bevorzugen, mit drei doppelt zweizähligen Liganden komplexierten. Die durch den Liganden vorgegebene Geometrie hält die Metallatome in der Tripelhelix 8 Å voneinander entfernt. (Siehe auch S. 1530.)

E. D. Constable \*

*Angew. Chem.* 103 (1991) **1482**...1483

Helices, supramolekulare Chemie und metallinduzierte Selbstorganisation

**Das umfangreichste Einzelprojekt in der Geschichte der organischen Synthese** – die Totalsynthese von Erythromycin A und B – hat neue Impulse bekommen. Diese kamen nicht nur von den Biosynthesestudien (siehe dazu Highlight im vorigen Heft), sondern auch von einem neuen Ansatz für die Endstufen der chemischen Synthese. War bisher die Reihenfolge erst Lactonisierung, dann Glycosidierung als unumstößlich angenommen worden, so ist doch kürzlich mit dem umgekehrten Procedere ein achtbarer Erfolg erzielt worden. Aber die Geschichte geht weiter.



Erythromycin A, R = OH  
Erythromycin B, R = H

J. Mulzer \*

*Angew. Chem.* 103 (1991) **1484**...1486

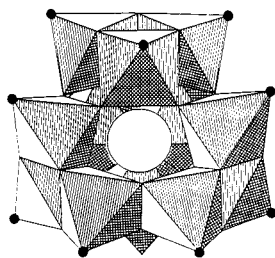
Die Erythromycin-Synthese – eine unendliche Geschichte?

**Achtung: Neue Zitierweise bei Angewandten-Manuskripten** (siehe S. A-391).

**For the USA and Canada:** ANGEWANDTE CHEMIE (ISSN 0044-8249) is published monthly by VCH Publishers, Inc., 303 N.W. 12th Avenue, Deerfield Beach FL 33442-1788; Telefax (305) 428-8201; Telephone (305) 428-5566 or (800) 422-8824. Second-class postage paid at Deerfield Beach FL 33441. Annual subscription price: US\$ 535.00/560.00 (air mail) including postage and handling charges. Rate for individuals whose institution already subscribes, who are retired or self-employed consultants: \$ 165.00/190.00 (air mail). — Printed in the Federal Republic of Germany.

**U.S. POSTMASTER:** Send address changes to ANGEWANDTE CHEMIE, c/o VCH Publishers, Inc., 303 N.W. 12th Avenue, Deerfield Beach FL 33442-1788.

Um ein Natrium-Ion als Templat baut sich die kugelförmige Schale des dodecameren Organozinn-Sauerstoff-Kations der Titelverbindung auf – siehe Polyederdarstellung rechts, bei der schwarze Punkte Isopropylgruppen symbolisieren. Neben dieser neuartigen anorganischen Wirt-Gast-Verbindung ist auch die Struktur des  $[\text{Ag}_7\text{I}_{11}]$ -Anions recht bemerkenswert, das als eindimensionales, verdrehtes Doppelband flächenverknüpfter Iodid-Tetraeder vorliegt und eine hohe Silber-Ionen-Leitfähigkeit erwarten läßt.

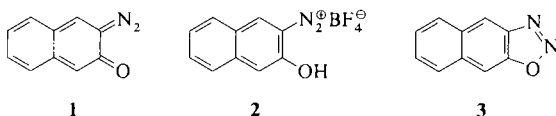


H. Reuter \*

*Angew. Chem.* 103 (1991) **1487** ... 1489

Einschluß von Metall-Ionen in einem durch organische Reste stabilisierten Zinn-Sauerstoff-Käfig: Kristallstruktur von  $[(i\text{PrSn})_{12}\text{O}_4(\text{OH})_{24}][\text{Ag}_7\text{I}_{11}] \cdot \text{NaCl} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 10 \text{ DMSO}$

Nicht das *o*-Chinondiazid **1** entsteht bei der Deprotonierung des Diazoniumsalzes **2**, sondern die Titelverbindung **3**, die erste in Substanz isolierbare Verbindung mit 1,2,3-Oxadiazol-Struktur. Die hohe Bildungstendenz von **3** dürfte auf das Vorliegen der energetisch ungünstigen *o*-Chinon- und *o*-Chinonbismethid-Teilstrukturen in **1** zurückzuführen sein, die beim Übergang zu **3** zugunsten des Naphthalinsystems aufgegeben werden.

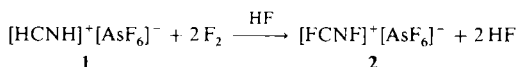


A. Blocher, K.-P. Zeller \*

*Angew. Chem.* 103 (1991) **1489** ... 1490

Naphtho[2,3-*d*][1,2,3]oxadiazol

Durch Fluorierung des  $[\text{HCNH}]^+$ -Ions von **1** in Fluorwasserstoff ist das 30-Elektronen-Kation  $[\text{FCNF}]^+$  von **2** zugänglich. Dieses ist nach  $^{19}\text{F}$ -NMR- und schwingungsspektroskopischen Befunden linear gebaut, was die Vorhersage der Struktur auf der Grundlage von ab-initio-Rechnungen bestätigt.

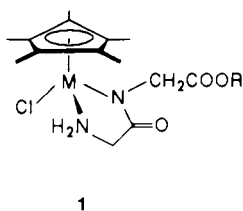


I. C. Tornieporth-Oetting, P. Gowik, T. M. Klapötke \*

*Angew. Chem.* 103 (1991) **1490** ... 1492

$[\text{FCNF}]^+[\text{AsF}_6]^-$ , ein Salz des linearen 22-Valenzelektronen-Kations  $[\text{FCNF}]^+$

Chelatartig koordinierte Peptidester wie in **1** ( $\text{M} = \text{Rh}$ ,  $\text{R} = \text{Me}$ ) lassen sich am Aminoende verlängern, wenn man sie mit  $\alpha$ -Aminosäureestern in Gegenwart von Base umsetzt. Im Falle von L-Leucinmethylester können die gebildeten Tripeptidester vom Metallzentrum nahezu racemisierungsfrei abgespalten und das metallorganische Edukt  $[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{RhCl}_2\text{}]_2$  zurückgewonnen werden.

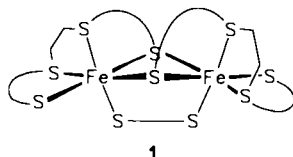


W. Beck \*, R. Krämer

*Angew. Chem.* 103 (1991) **1492** ... 1493

Gezielte Synthese von Peptiden aus  $\alpha$ -Aminosäureestern an Metallzentren

Wie sind die  $[\text{Fe-S}]$ -Zentren in Redoxenzymen aufgebaut, die nicht die bekannten Strukturelemente von Ferredoxinen enthalten? Zu einer Antwort auf diese Frage kann sicherlich der Titelkomplex **1** beitragen, der spontan aus  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen, 2,2'-(Ethylendithio)dibenzolthiolat und Schwefel entsteht. So stimmen die magnetischen Eigenschaften und Fe-Fe-Abstände von H-Clustern von Hydrogenasen in der reduzierten Form des Proteins mit denen von **1** genau überein, aber nicht mit denen bekannter  $[\text{Fe-S}]$ -Cluster von Ferredoxinen.  $\bigcirc = \text{C}_6\text{H}_4$ .

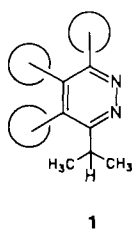


D. Sellmann \*, G. Mahr, F. Knoch

*Angew. Chem.* 103 (1991) **1493** ... 1495

$[\{\text{Fe}(\mu\text{-S}_4')\}_2(\mu\text{-S}_2)]$ : Ein Modellkomplex für  $[\text{Fe-S}]$ -Enzyme mit einem neuen Typ von  $[\text{Fe-2S}]$ -Zentrum

**Nichtplanar und damit chiral** ist das sterisch extrem belastete Pyridazin **1**. Dies ist die Ursache dafür, daß die Methylgruppen des Isopropylsubstituenten diastereotop sind und bei Raumtemperatur zwei getrennte NMR-Signale ergeben. Diese koaleszieren infolge eines Durchschwingens des aromatischen Ringes bei höherer Temperatur; die Aktivierungsbarriere für diesen Vorgang kann zu  $91.5 \text{ kJ mol}^{-1}$  abgeschätzt werden.  $\bigcirc$  = *tert*-Butyl.

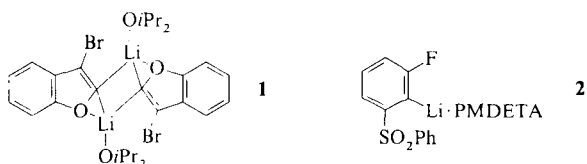


G. Maier\*, F. Fleischer,  
H.-O. Kalinowski, R. Boese

*Angew. Chem.* 103 (1991) **1495**... 1497

Ringinversion in sterisch gehinderten Arenen

**Struktur im Kristall und Reaktivität in Lösung** korrelieren bei den Titelverbindungen. Die  $\beta$ -Eliminierung von Lithium und Halogenid zum entsprechenden (Het)Arin gelingt nicht im Falle des Brombenzofurans **1**, in dem die C-Br-Bindungslänge der in Li-freien aromatischen Bromverbindungen entspricht, wohl aber im Falle des Sechsringderivats **2**, bei dem die C-F-Bindung gegenüber der in neutralen Fluorverbindungen verlängert, d.h. die LiF-Eliminierung bereits strukturell vorgebildet ist. PMDETA = *N,N,N',N'',N'''*-Pentamethyldiethylen-triamin.

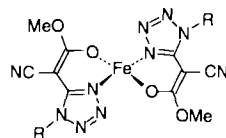
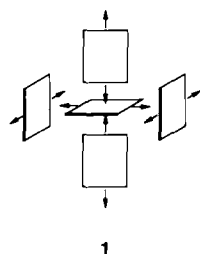


F. Bosold, P. Zulauf, M. Marsch,  
K. Harms, J. Lohrenz, G. Boche\*

*Angew. Chem.* 103 (1991) **1497**... 1499

[3-Brom-2-lithiobenzofuran-Diisopropyl-ether]<sub>2</sub> und 3-Fluor-2-lithio-1-phenylsulfonylbenzol-Pentamethyldiethylentriamin: Kristallstrukturen von Verbindungen mit Lithium und Halogen an benachbarten Kohlenstoffatomen

**Ein Elektron entscheidet darüber**, ob bei der Koordination des Tetrazolylenol-Liganden HL an Fe-Ionen der einkernige Komplex [FeL<sub>3</sub>] (Fe<sup>III</sup>) oder das dreidimensionale Koordinationspolymer [(FeL<sub>2</sub>)<sub>n</sub>] **1** (Fe<sup>II</sup>) entsteht. Rechts sind schematisch der Aufbau von **1** und das dazugehörige „Monomer“ gezeigt; die Verknüpfung erfolgt über die freien Koordinationsstellen der CN-Gruppen. Wesentliches Kriterium für die Annahme einer Polymerstruktur von **1** ist dessen Mößbauer-Spektrum, nach dem bei 1.6 K spontan eine schwache antiferromagnetische Ordnung auftritt, die auf kooperative Spin-Spin-Austauschprozesse zurückgeführt werden kann. R = Me<sub>2</sub>CCH<sub>2</sub>.

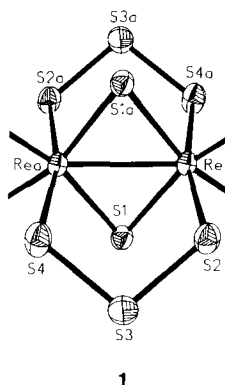


R. W. Saalfrank\*, C.-J. Lurz,  
K. Schobert, O. Struck, E. Bill,  
A. X. Trautwein\*

*Angew. Chem.* 103 (1991) **1499**... 1501

Synthetische Siderophore vom Tetrazolylenol-Typ: Eisen(III)-Komplexe und dreidimensionale Eisen(II)-Koordinationspolymere

**Eine starke transanulare Re-Re-Wechselwirkung** und reaktive Metall-Schwefel-Bindungen charakterisieren das Titel-Anion **1** (Strukturbild rechts ohne die beiden chelatisierenden S<sub>4</sub>-Liganden). Dieser überraschende Befund kann mit dem Vorliegen von Molekülorbitalen erklärt werden, die nicht nur Re-Re- $\pi$ -bindend sind, sondern auch ausgeprägt delokalisiert, was in der ähnlichen Energie der Re-5d- und der S-3p-Funktion begründet ist. Diese Ergebnisse unterstreichen, wie wichtig die Rolle des Metallzentrums gerade auch bei katalytisch aktiven Metallsulfiden ist.



A. Müller\*, E. Krickemeyer,  
V. Wittneben, H. Bögge, M. Lemke

*Angew. Chem.* 103 (1991) **1501**... 1503

(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[Re<sub>2</sub>S<sub>16</sub>], ein lösliches Metallsulfid mit interessanten elektronischen Eigenschaften und ungewöhnlicher Reaktivität

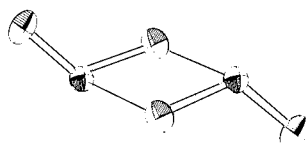
**Das reversible Hin- und Herwechseln zwischen zwei Sekundärstrukturtypen** ( $\alpha$ -Helix  $\rightleftharpoons$   $\beta$ -Faltblatt), das von den äußeren Bedingungen wie pH-Wert, Temperatur, Konzentration und Lösungsmittel induziert wird, konnte nun bei einer neuen, in bezug auf die Bildung von  $\alpha$ -helicaler und  $\beta$ -Faltblattstruktur amphiphilen Peptidklasse (Switch-Peptide) in wäßriger Lösung nachgewiesen werden. CD-spektroskopisch wurden diese pH-Wert-abhängigen Konformationsänderungen besonders intensiv bei vier neu synthetisierten Peptiden mit Sequenzähnlichkeiten untersucht.

M. Mutter\*, R. Gassmann, U. Buttkus, K.-H. Altmann

*Angew. Chem.* 103 (1991) **1504**...1506

Switch-Peptide: pH-induzierte Übergänge von der  $\alpha$ -Helix zur  $\beta$ -Faltblattstruktur in bisamphiphilen Oligopeptiden

**Die Röntgenstrukturanalyse einer explosiven, niedrigschmelzenden Verbindung** ist sicherlich nicht trivial, doch der Aufwand hat sich gelohnt: Entgegen der gängigen Meinung, das Radikal  $\text{ClO}_2$  weise keinerlei Dimerisierungstendenz auf, liegen in Kristallen von  $\text{ClO}_2$  Kopf-Schwanz-Dimere (Strukturbild rechts) vor, in denen die Spins gepaart sind und die intermolekulare Bindungswechselwirkung über intramolekular antibindende  $\pi$ -Elektronen erfolgt.

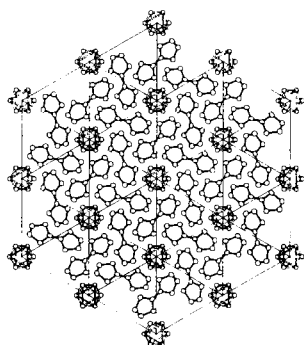


A. Rehr, M. Jansen\*

*Angew. Chem.* 103 (1991) **1506**...1508

Kristallstruktur von Chlordioxid

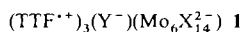
**Rhomboedrisch verzerrt aufgrund der Form der organischen Ionen** ist die Antiperowskitstruktur aller vier ternären Salze **1**, die durch Elektrokristallisation der Komponenten Tetrathiafulvalen (TTF), Tetrabutylammoniumhalogenohexamolybdat und Tetrabutylammoniumhalogenid erhalten wurden. Die verbleibende dreizählige Symmetrie wird in der rechten Darstellung der Struktur dieser Salze deutlich. Die Salze **1** weisen zudem alle bei Temperaturen zwischen 6 und 8 K einen scharfen Übergang in einen antiferromagnetischen Grundzustand auf.



P. Batail\*, C. Livage, S. P. Parkin, C. Coulon, J. D. Martin, E. Canadell

*Angew. Chem.* 103 (1991) **1508**...1510

Eine Antiperowskitstruktur bei ternären Tetrathiafulvalen-Salzen: Aufbau, Verzerrung und antiferromagnetische Ordnung



X = Y = Cl; X = Br, Y = Cl, Br, I

**Ohne daß sich große Metallatomaggregate bilden**, werden die Alkalimetall-Ionen in Zeolithen durch solvatisierte Elektronen zu niedervalenten Ionenclustern reduziert. Außer den bereits früher nachgewiesenen Ionenclustern  $\text{Na}_n^{(n-1)+}$ ,  $n = 4-6$ , und  $\text{K}_n^{(n-1)+}$ ,  $n = 3,4$ , konnte so auch selektiv und reproduzierbar der neue Cluster  $\text{Na}_3^{+}$  erhalten werden. Die solvatisierten Elektronen wurden in situ aus hochgereinigtem Li-Granulat und Propyl- oder Butylamin hergestellt. Derartige Ionencluster interessieren unter anderem wegen des ungewöhnlichen Bindungszustands des Valenzelektrons – nicht an ein Atom gebunden, aber auch nicht wie im Metall vollständig delokalisiert.

P. A. Anderson\*, D. Barr, P. P. Edwards\*

*Angew. Chem.* 103 (1991) **1511**...1512

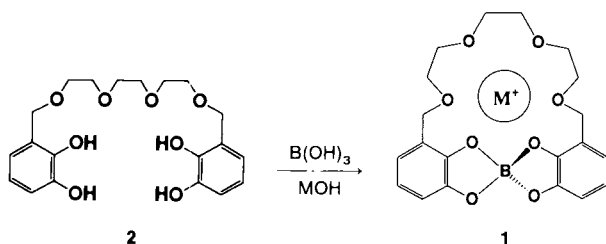
Synthese von Ionenclustern in Zeolithen mit solvatisierten Elektronen

**Borsäure initiiert die Bildung des Coronandgerüsts von 1**, das für eine feste Komplexierung von Alkalimetall-Ionen erforderlich ist, aus **2**. Dieser Ansatz makrocyclische Wirte zu synthetisieren ermöglicht eine größere Flexibilität als der übliche Weg über Präorganisation. Ein bicyclischer Coronand wurde auf diesem Weg ebenfalls erhalten. M = K, Na.

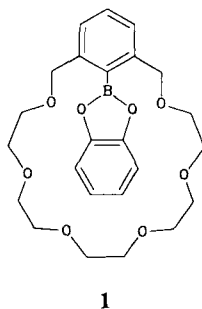
Y. Kobuke\*, Y. Sumida, M. Hayashi, H. Ogoshi

*Angew. Chem.* 103 (1991) **1513**...1514

Metall-unterstützte Organisation statt Präorganisation beim Aufbau makrocyclischer Wirte



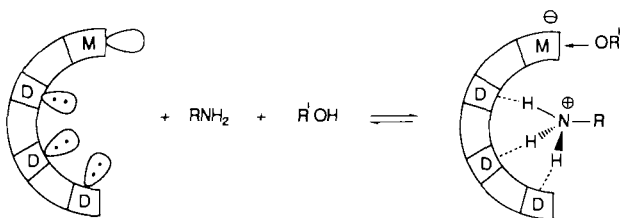
**Der Einbau eines Lewis-sauren Zentrums in einen Kronenether** wie in **1** führt zu einem Wirtmolekül, das Kationen, z.B.  $K^+$ , entweder allein einlagern und dabei das Gegenion  $X^-$  „draußen lassen“ kann (Monotopizität) oder Kation und Anion zugleich binden kann, letzteres durch At-Komplexbildung (Di- oder Heterotopizität). Tatsächlich zeigt der Wirt **1** eine noch nie beobachtete Selektivität in der Reihe der Kaliumsalze  $KX$  ( $X = F, Cl, Br, I, SCN, CN, OCH_3$ ).



M. T. Reetz\*, C. M. Niemeyer, K. Harms  
*Angew. Chem.* 103 (1991) **1515**...1517

Kronenether mit einem Lewis-sauren Zentrum, eine neue Klasse heterotoper Wirtmoleküle

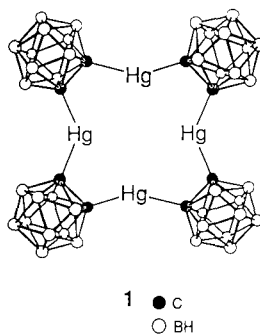
**Wirtmoleküle mit Bor-haltigen Acceptor- und mit Kronenether-Donorstellen** wie Verbindung **1** in der vorstehenden Zuschrift können selektiv Alkohole und Amine einlagern. Das Lewis-saure Bor-Zentrum greift in die Brønstedt-Eigenschaften des Systems Alkohol/Amin ein, so daß das Alkoholat am Bor- und das Ammonium-Ion am Kronenether-Teil gebunden ist. Die untenstehende Gleichung zeigt dies schematisch. Die Struktur der Wirt/Gast<sup>1</sup>/Gast<sup>2</sup>-Verbindungen ist äußerst ungewöhnlich.



M. T. Reetz\*, C. M. Niemeyer, K. Harms  
*Angew. Chem.* 103 (1991) **1517**...1519

Heterotope Wirtmoleküle zur Einlagerung von zwei verschiedenen Gästen

**Ein äußerst stabiler Anionenkomplex** von **1** entsteht in hoher Ausbeute bei der Umsetzung des dilithiierten Carborans  $1,2-C_2B_{10}H_{12}$  mit  $HgCl_2$ ; dabei scheint das  $Cl^-$ -Ion als Templat zu wirken, denn die Koordinationsgeometrie an den Hg-Zentren ist relativ stark verzerrt. Die nahezu perfekt quadratisch-planare Koordinationsgeometrie des  $Cl^-$ -Ions ist präzedenzlos. Mit  $Ag^+$ -Ionen läßt sich der Wirt **1** ohne Zersetzung „dekomplicieren“, so daß sich neue Möglichkeiten für die molekulare Erkennung von Nucleophilen abzeichnen.



X. Yang, C. B. Knobler,  
M. F. Hawthorne\*

*Angew. Chem.* 103 (1991) **1519**...1521

„[12]-Mercuracarborand-4“, die erste Verbindung einer neuen Klasse starrer elektrophiler Makrocyclen: der Chlorid-Komplex eines [12]-Krone-4-Analogons mit inverser Ladungsverteilung

**N-Acetylneuraminsäure (Neu5Ac) α-glycosidisch auf im Acceptor-molekül terminal gebundene Galactose zu übertragen** gelingt mit immobilisierter Sialidase aus *Vibrio cholerae*, die hier erstmals zur Katalyse von Transglycosylierungen eingesetzt wurde. Die auf diesem Wege synthetisierten (2-6)- und insbesondere (2-3)-verknüpften Sialyloligosaccharide sind als Komponenten physiologisch bedeutsamer Glycoproteine und -lipide von großem Interesse, entziehen sich aber häufig praktikablen chemischen Synthesen.

J. Thiem\*, B. Sauerbrei

*Angew. Chem.* 103 (1991) **1521**...1523

Chemoenzymatische Synthesen von Sialyloligosacchariden mit immobilisierter Sialidase

**Eine enge Porenradienverteilung** mit Porendurchmessern von etwa  $6 \pm 2 \text{ \AA}$  und eine Porosität von etwa 14% kennzeichnen die Siliciumdioxidfilme, die mit Elektronenstrahlverdampfung aus Quarz hergestellt werden können. Sie sind damit alternativ zu Zeolithfilmen als Membranen für die Trennung von Flüssigkeiten und Gasen, für Anwendungen in der nichtlinearen Optik und für mikroelektronische Sensoren von Interesse.

W. F. Maier\*, M. Wiedorn,  
H. O. Schramm

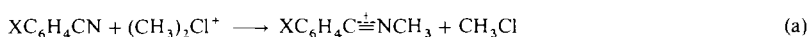
*Angew. Chem.* 103 (1991) **1523**...1525

Mikroporöse Siliciumdioxidfilme

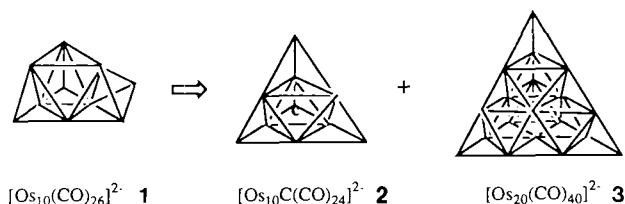
**Bereits bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht** wandelt der tetraanionische Komplex  $[\text{Pt}(\text{P}_2\text{O}_5\text{H}_2)_4]^{4-}$  **1** die superhelicale Form I von  $\phi\text{X174}$ -DNA vollständig in die circuläre Form II um [Gl. (a) und (b)]. Diese Reaktion verläuft ohne direkte Bindung des Reagens an die DNA und ohne die Bildung energiereicher Intermediate und könnte somit auch für das Imaging (Sichtbarmachen) weiterer DNA-Strukturen von Interesse sein.



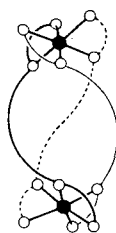
**Hammett-Beziehungen nun auch für ionische Reaktionen in der Gasphase:** Die Kombination von Massenspektrometrie- und Hochdruckradiolyse-Techniken ermöglichte das Aufstellen einer linearen Freie-Energie-Beziehung für die den klassischen Hammett-Systemen analoge Reaktion (a). Die Reaktionskonstante  $\rho$  von  $-1.9$  belegt, daß das  $(\text{CH}_3)_2\text{Cl}^+$ -Ion ein typisches, wenn auch etwas unspezifisches Elektrophil ist. Untersuchungen von Ion-Molekül-Reaktionen in der Gasphase haben den Vorteil, daß störende Lösungsmiteleinflüsse fehlen und somit eine direktere Korrelation mit theoretischen Befunden möglich ist.



**Als ein gemeinsamer Vorläufer** der  $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCMe})_2]$ -Pyrolyseprodukte **2** und **3** konnte durch Pyrolyse bei  $150\text{--}190^\circ\text{C}$  der Cluster **1** erhalten werden. Seine Pyrolyse (Gegenion  $\text{Ph}_4\text{P}^+$ ) bei  $300^\circ\text{C}$  belegt den Vorläufercharakter, da dabei **2** und **3** in guten Ausbeuten entstehen. Die Identifizierung von **1** ist ein wesentlicher Beitrag zur Aufklärung des Clusteraufbauprinzips.



**Nicht als einfacher vierzähliger, sondern als bis(zweizähliger) Ligand** wirkt **L** (**L** = Bis[1-methyl-2-(6-methyl-2-pyridyl)-benzimidazol-5-yl]methan) aufgrund der Starrheit der aromatischen Ringe. So entsteht bei der Umsetzung mit Cobalt(II)-perchlorat das orangefarbene Salz  $[\text{Co}_2\text{L}_3](\text{ClO}_4)_4$ , in dem sich die drei Liganden helixartig um die Co-Co-Achse winden. Beide Co-Atome sind oktaedrisch umgeben, wobei der Oktaeder entlang einer  $\text{C}_3$ -Achse abgeflacht ist. Im Bild rechts ist der  $\text{Co}_2$ -Komplex schematisch dargestellt (schwarz: Co, weiß: koordinierende N-Atome von **L**).



W. A. Kalsbeck, N. Grover,  
H. H. Thorp\*

*Angew. Chem.* 103 (1991) **1525**... 1527

Photolytische DNA-Spaltung mit  
 $[\text{Pt}_2(\text{P}_2\text{O}_5\text{H}_2)_4]^{4-}$

M. Attinà, F. Cacace\*, A. Ricci

*Angew. Chem.* 103 (1991) **1527**... 1529

Die Erweiterung von Freie-Energie-Beziehungen auf ionische Reaktionen in der Gasphase; konkurrierende Alkylierung substituierter Benzonitrile durch  $(\text{CH}_3)_2\text{Cl}^+$ -Ionen

A. J. Amoroso, B. F. G. Johnson,  
J. Lewis\*, P. R. Raithby, W.-T. Wong

*Angew. Chem.* 103 (1991) **1529**... 1530

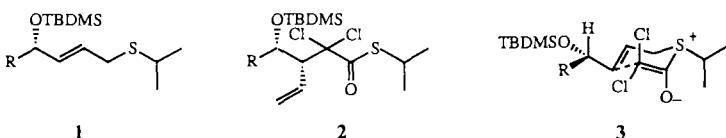
Synthese und Charakterisierung eines neuen binären Carbonylosmium-Clusteranions, einer Zwischenstufe bei der Bildung anderer vielkerniger Carbonylosmium-Cluster:  $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Os}_{10}(\text{CO})_{26}]$

A. F. Williams\*, C. Piguet,  
G. Bernardinelli

*Angew. Chem.* 103 (1991) **1530**... 1532

Ein tripelhelicaler  $\text{Co}_2^{\text{II}}$ -Komplex durch Selbstorganisation – Synthese und Struktur

**Aus optisch aktiven  $\alpha$ -Siloxycarbonsäureestern** werden optisch aktive Allylsulfide **1** synthetisiert. Diese werden dann in situ erzeugtem Dichlorketen zu optisch aktiven  $\alpha,\alpha$ -Dichlor- $\beta$ -vinyl- $\gamma$ -siloxythioestern **2** umgelagert; als Übergangszustand ist **3** anzunehmen. Die 1,2-asymmetrische Induktion dieser Keten-Claisen-Umlagerung ist in allen untersuchten Fällen vollständig. Aus den  $\gamma$ -Siloxythioestern lassen sich durch reduktive Dechlorierung optisch aktive 3,4-*cis*-disubstituierte  $\gamma$ -Lactone gewinnen.  $\text{R} = \text{Me}, i\text{Pr}, \text{C}_2\text{H}_4\text{OTBDMS}$ ;  $\text{TBDMS} = \text{tert-Butyldimethylsilyl}$ .

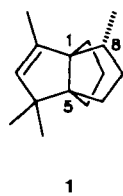


U. Nubbemeyer, R. Öhrlein, J. Gonda,  
B. Ernst\*, D. Belluš\*

*Angew. Chem.* 103 (1991) **1533**... 1534

1,2-Asymmetrische Induktion bei der Keten-Claisen-Umlagerung von Allylsulfiden

**Zwölf diastereoselektiven Synthesen von ( $\pm$ )-Modhephen** stand bisher eine einzige enantioselektive Synthese gegenüber. Nach dieser wurde natürlichem (–)-Modhephen auf der Grundlage vergleichbarer Drehwerte (1*R*,5*S*,8*R*)-Konfiguration (**1**) zugeordnet. Ein stark abweichender Drehwert für eine aus *Otanthus maritimus* stammende Probe wurde negiert, verlässliche Reinheitskriterien fehlten. Diese Arbeit zeigt nun, daß sämtliche früher mitgeteilten Ergebnisse mit Ausnahme der absoluten Konfiguration korrigiert werden müssen.

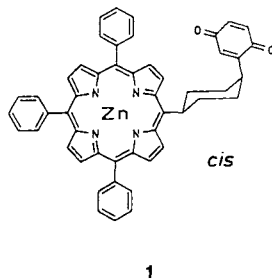


L. Fitjer\*, H. M. Oltra, M. Noltemeyer\*

*Angew. Chem.* 103 (1991) **1534**... 1536

Synthese, absolute Konfiguration und spezifische Drehung von (+)- und (–)-Modhephen

**Im Zeitbereich von 100 ns bis zu einigen 10 µs** wurden an der Modellverbindung **1** und ihrem *trans*-Isomer erstmals primäre Triplett-Elektronentransferreaktionen durch zeitaufgelöste EPR-Spektroskopie beobachtet. Diese ermöglicht neben einer eindeutigen Identifizierung der transienten Radikalpaare eine systematische Untersuchung der Wechselwirkungen, die auch in den transienten Radikalpaaren der Photosynthese die Rekombinationsdynamik maßgeblich beeinflussen.

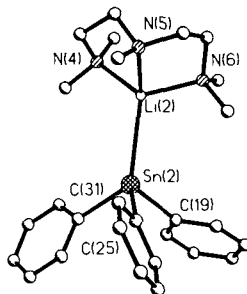


F. Lendzian\*, J. Schlüpmann, J. von Gersdorff, K. Möbius\*, H. Kurreck\*

*Angew. Chem.* 103 (1991) **1536**... 1539

Untersuchung des lichtinduzierten Ladungstransfers zwischen kovalent verknüpften Porphyrin- und Chinon-Einheiten mit zeitaufgelöster EPR-Spektroskopie

**Die Metallierung von Ph<sub>3</sub>SnH mit *n*BuLi** in Gegenwart des dreizähligen Aminliganden *N,N,N',N'',N'''*-Pentamethyldiethylen-triamin (PMDETA) führt zur Titelverbindung, die im Kristall monomer vorliegt (siehe Struktur-bild rechts) und eine direkte Sn-Li-Bindung aufweist. Diese Struktur bleibt in Lösung erhalten, wie Tieftemperatur-<sup>7</sup>Li-NMR-Studien zeigen.

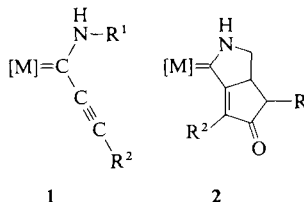


D. Reed, D. Stalke, D. S. Wright\*

*Angew. Chem.* 103 (1991) **1539**... 1540

Erster Nachweis einer direkten Sn-Li-Bindung und einer direkten <sup>119,117</sup>Sn-<sup>7</sup>Li-NMR-Kopplung: [Ph<sub>3</sub>SnLi(PMDETA)], eine monomere Verbindung im Kristall und in Lösung

**Eine der effizientesten metallorganischen Reaktionen** in der organischen Synthese, die Pauson-Khand-Reaktion, läßt sich durch den Einbau der Reaktionspartner Olefin und Alkin in einen Fischer-Carbenkomplex beschleunigen. Die aus **1** und [Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>] bei Raumtemperatur in wenigen Stunden erhältlichen bicyclischen Cyclopentenonderivate **2** sind hochfunktionalisiert und bieten sich deshalb für Weiterreaktionen an. [M] = Cr(CO)<sub>5</sub>, W(CO)<sub>5</sub>; R<sup>1</sup> = CH<sub>2</sub>CH=CHR (R = H, Me); R<sup>2</sup> = Ph, Et.

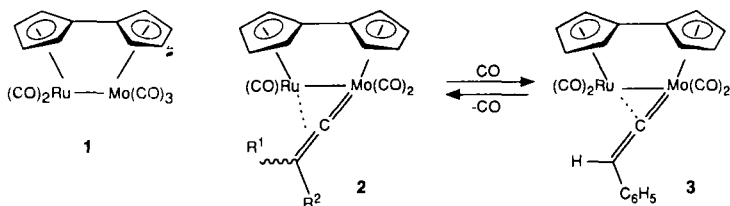


F. Camps, J. M. Moretó\*, S. Ricart, J. M. Viñas

*Angew. Chem.* 103 (1991) **1540**... 1542

Fischer-Carbenkomplexe erleichtern die intramolekulare Pauson-Khand-Reaktion

**Als Zwei- und Vier-Elektronen-Donoren** reagieren Alkine mit dem Heterozweikern-Fulvalenkomplex **1**. Terminal gebundene Alkinliganden lagern sich in Alkenylidenliganden um, wobei ein Gleichgewicht zwischen Side-on- und semiüberbrückender Koordination (**2** ⇌ **3**) beobachtet werden kann (**2**: R<sup>1</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R<sup>2</sup> = H).



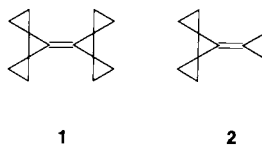
R. Boese, M. A. Huffman, K. P. C. Vollhardt\*

*Angew. Chem.* 103 (1991) **1542**... 1544

Reaktion zwischen Pentacarbonyl(fulvalen)molybdänruthenium und Alkinen: Dynamik, Strukturen und Umlagerungen der Produkte sowie erste reversible Umwandlung eines side-on-kordinierten in einen semiüberbrückenden Alkenylidenliganden



**Daß intermediäre Cyclopropyl-Kationen** mit zwei  $\alpha$ -Spirocyclopropangruppen ohne Ringöffnung überleben können, zeigt der Befund, daß Elektrophile wie Bromwasserstoff und Brom bei der Addition an die zentrale Doppelbindung der Titelverbindung **1** unumgelagerte Produkte liefern. **1** wurde in drei Stufen aus 7-Cyclopropylidendispiro[2.0.2.1]heptan **2** gewonnen. Das Zielmolekül weist eine für Bicyclopropylidene ungewöhnlich niedrige  $\pi$ -Ionisierungsenergie von 8.20 eV auf.

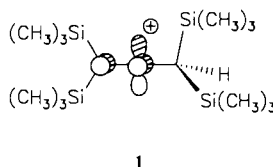


S. Zöllner, H. Buchholz, R. Boese, R. Gleiter, A. de Meijere\*

*Angew. Chem.* 103 (1991) **1544**...1546

7,7'-Bi(dispiro[2.0.2.1]heptyliden) – das perspirocyclopropanierte Bicyclopropyliden

**Vier  $\beta$ -Silylgruppen stabilisieren durch Hyperkonjugation **1****, das erste nicht  $\pi$ -konjugierte Vinyl-Kation, das NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden konnte. Bei  $-130^\circ\text{C}$  treten im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **1** getrennte Signale für die beiden Silylgruppen am Methin-C-Atom auf. Ab-initio-MO-Berechnungen an Modell-Kationen ergaben, daß für diese gehinderte Rotation die Hyperkonjugation entscheidend ist, die zudem zur Bevorzugung einer Konformation mit verzerrter Struktur führt.

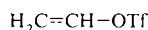


H.-U. Siehl\*, F.-P. Kaufmann, Y. Apeloig, V. Braude, D. Danovich, A. Berndt, N. Stamatis

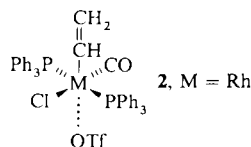
*Angew. Chem.* 103 (1991) **1546**...1549

Das erste persistente  $\beta$ -Silyl-substituierte Vinyl-Kation

**Als reaktives, stark elektrophiles Vinylierungsmittel** ergänzt die Titelverbindung die bekannten nucleophilen Vinylierungsreagentien. Mit katalytischen Mengen Silbertriflat reagiert sie zur Stammverbindung Vinyltriflat **1**, mit Organometallverbindungen wie dem Vaska-Komplex geht sie oxidative Addition, z.B. zu **2**, ein.



**1**



**2**, M = Rh

P. J. Stang\*, J. Ullmann

*Angew. Chem.* 103 (1991) **1549**...1550

Ethenyl(phenyl)iodonium-trifluormethansulfonat  $[\text{H}_2\text{C}=\text{CHPh}][\text{OSO}_2\text{CF}_3]$  – Synthese und Verwendung als Vinyl-Kation-Äquivalent

**Während die Chemie der Halogene bestens bekannt ist**, wissen wir über biochemische Halogenierungen vergleichsweise wenig. Erstmals gelang nun die Aufklärung des Reaktionsmechanismus einer bakteriellen Nicht-Häm-Haloperoxidase. Diese Enzyme katalysieren die Oxidation von Halogenid-Ionen (Chlorid, Bromid, Iodid) durch Wasserstoffperoxid, ohne daß Metall-Ionen oder Cofaktoren an der Elektronenübertragung beteiligt sind. Die Redoxreaktion findet bei diesen Enzymen an einem Methioninrest der Proteinkette über den Reaktionscyclus Methionin  $\rightarrow$  Methioninsulfoxid  $\rightarrow$  halogeniertes Methionin  $\rightarrow$  Methionin statt.

T. Haag, F. Lings, K.-H. van Pée\*

*Angew. Chem.* 103 (1991) **1550**...1552

Eine Metall-Ionen- und Cofaktor-unabhängige enzymatische Redoxreaktion: die Halogenierung durch bakterielle Nicht-Häm-Haloperoxidasen

**Die Synthese der Titelverbindung, bei der das interstitielle C-Atom vorwiegend das  $^{13}\text{C}$ -Isotop ist**, ermöglicht den  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopischen Nachweis dieses oktaedrisch hyperkoordinierten Atoms. Die Septett-Multiplizität und die zugehörige Kopplungskonstante bestätigen die formulierte Umgebung und stimmen mit den Erwartungen bezüglich des Bindungszustands gut überein. Die chemische Verschiebung  $\delta(^{13}\text{C}) = 137.27$  ist dagegen vorerst nur schwer zu verstehen; in einer notwendigen theoretischen Berechnung sind starke relativistische Effekte zu berücksichtigen.

H. Schmidbaur\*, B. Brachthäuser, O. Steigelmann

*Angew. Chem.* 103 (1991) **1552**...1553

Direkte Beobachtung des Zentralatoms in  $[\text{C}\{\text{Au}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2)]_6\}](\text{BF}_4)_2$  durch  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie

\* Korrespondenzautor