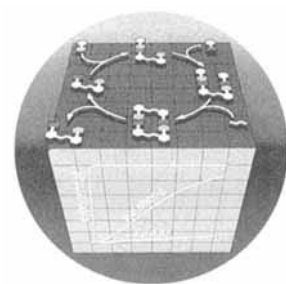


ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

104 (1992) 5

Das Titelbild zeigt oben schematisch, wie ein selbstreplizierendes Templatmolekül seine Synthese aus den entsprechenden Bausteinen steuert, die komplementäre funktionelle Gruppen (rot/grün) zur molekularen Erkennung haben. Durch sukzessive Anlagerung der Bausteine an das Templatmolekül wird ein ternärer Komplex gebildet, in dem die Bindungsknüpfung optimal vorbereitet ist. So entsteht ein neues selbstkomplementäres Templatmolekül, das zusammen mit dem bereits vorhandenen als Duplex vorliegt. Nach Dissoziation des Duplexes können beide Templatmoleküle einen neuen Reaktionszyklus beginnen. Auf diese Weise kommt es zu einer autokatalytischen Selbstvermehrung der Templatmoleküle. Im Gegensatz zu biologischen Systemen beobachtet man bei chemischen Modellen für selbstreplizierende Systeme bisher jedoch kein exponentielles Wachstum der Templatkonzentration, sondern bestenfalls ein schwächeres Wachstum, das als parabolisch bezeichnet wird. Die Graphik unten im Bild macht deutlich, daß parabolisches Wachstum zwischen linearem Wachstum – typisch für die Anfangsphase chemischer Reaktionen – und exponentiellem Wachstum liegt. Daß man synthetische selbstreplizierende Systeme auch mit *kleinen* organischen Molekülen aufbauen kann und die selbstkomplementären Templatmoleküle eine Katalyse nach erster Ordnung entwickeln, beschreiben A. Terfort und G. von Kiedrowski auf S. 627.



Aufsätze

Jede Biosynthese schließt den Bioabbau ein, denn die Evolution vermied chemische Verbindungen, die nicht in Grundbausteine wie H_2O , CO_2 , H_2S oder NH_3 gespalten werden können. Schon lange jedoch folgt man bei der Produktion von Chemikalien nicht diesem Prinzip, so daß die Vision vom „Reaktionskolben Globus“ bereits Wirklichkeit ist. Die globale Ausbreitung von Schadstoffen setzt deren Stabilität voraus; ihre chemische Lebensdauer in der Atmosphäre, die von der Reaktivität gegenüber OH-Radikalen abhängt, muß dafür im Bereich von Monaten oder Jahren liegen. Dies gilt beispielsweise für Chlorfluorkohlenwasserstoffe, chlorierte Biphenyle, Dibenzopara-dioxine und -furane. Transportwege, die als „Wind und Wetter“ erlebt werden, spielen eine wichtige Rolle: Wie kommt beispielsweise Sahara-Staub auf die Antillen, oder wie verbreitete sich das radioaktive Material nach dem Reaktorunglück in Tschernobyl rund um die Nord-Hemisphäre?

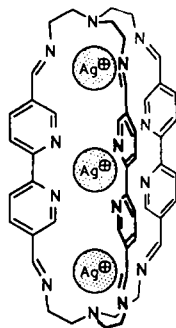
K. Ballschmiter*

Angew. Chem. **1992**, 104, **501**... 528

Transport und Verbleib organischer Verbindungen im globalen Rahmen

Was genau passiert bei einer chemischen Reaktion? Eine Hilfe bei der Beantwortung dieser Grundfrage für das Verständnis der Chemie sind Untersuchungen von Photolysen als „halben“ chemischen Reaktionen. Mit einer Doppler- und Polarisationspektroskopie genannten Methode kann beispielsweise ermittelt werden, aus welcher Art von Bewegung des Muttermoleküls die Überschussenergie auf die Photolyseprodukte übertragen wird und ob die Anregung mit der Photolysestrahlung in einen oder simultan in mehrere Zustände erfolgt. Im letzten Fall können sogar die prozentualen Anteile der Zustände bestimmt werden. Als Anwendungsbeispiele werden H_2O_2 und HN_3 vorgestellt. Bei HN_3 zeigte sich unter anderem, daß die energieübertragende Bewegung des Muttermoleküls im Laufe der Fragmentierung von einer Schwingung in der Molekülebene zu einer senkrecht dazu wechselt.

Wirt, die ihre Gäste allseitig umschließen sollen, erfordern große intramolekulare Hohlräume, die sich durch sphärisch verbrückte Molekülgerüste aufspannen lassen. Endorezeptoren, deren Komplexierungsverhalten dem offenkettiger Verbindungen eindeutig überlegen ist, erhält man durch konvergent angeordnete und kooperativ wirkende Bindungsstellen im Hohlrauminnern. Derartige Wirt können sowohl mit Metall-Kationen, wie im Bild rechts exemplarisch gezeigt, als auch mit organischen Neutralmolekülen zu supramolekularen Einschlußverbindungen mit ungewöhnlichen Eigenschaften reagieren.



F. J. Comes*

Angew. Chem. **1992**, 104, **529**... 541

Experimente zur molekularen Reaktionsdynamik mit ausgerichteten Molekülen

C. Scel, F. Vögtle*

Angew. Chem. **1992**, 104, **542**... 563

Moleküle mit großen Hohlräumen in der supramolekularen Chemie

Wie lassen sich Ladungs- und Substituenteneinflüsse auf Molekülstrukturen verstehen, vorhersagen und gezielt in Synthesen nutzen? Den Erfolgen, die bei der Beantwortung dieser Fragen in letzter Zeit in Frankfurt erzielt wurden, ist diese Übersicht gewidmet. Es gelang beispielsweise, die überraschende Bildung von Dibenzolnatrium-Sandwich-Einheiten bei der Reduktion phenylsubstituierter ungesättigter Kohlenwasserstoffe zu erklären und quantenchemisch vorausgesagte Verdrillungen in Molekülanionen und -kationen experimentell zu verifizieren. Doch viele Fragen blieben noch offen, vor allem „Was kristallisiert wie und warum“, so daß diese Übersicht auch als Anregung zu weiteren Experimenten verstanden werden kann.

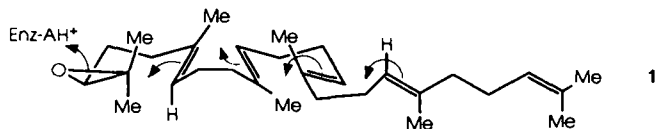
H. Bock*, K. Ruppert, C. Näther, Z. Havlas, H.-F. Herrmann, C. Arad, I. Göbel, A. John, J. Meuret, S. Nick, A. Rauschenbach, W. Seitz, T. Vaupel, B. Solouki

Angew. Chem. **1992**, 104, **564**... 595

Verzernte Moleküle: Störungsdesign, Synthesen und Strukturen

Highlights

Wichtig für das Erkennen neuer Steroidanwendungen ist die Grundlagenforschung – besonders wenn die angestrebte Wirkung nicht „der Natur abgeschaut“ ist. In diesem Zusammenhang sind neuere Arbeiten von Corey et al. zur Biogenese von Sterolen wichtig. Beispielsweise konnte das Enzym Sterolcyclase, das die als Squalenfaltung bekannte vierfache Cyclisierung des Epoxids 2,3-Oxidosqualen 1 zu Lanosterol katalysiert, d. h. den Aufbau des Steroidgerüsts in einem Schritt ermöglicht, nun erstmals gereinigt werden. Das isolierte Enzym kann bei 0 °C mindestens 14 Tage ohne Aktivitätsverlust gelagert werden. Damit sollten jetzt weiterführende Untersuchungen zu mechanistischen Aspekten sowie die Strukturaufklärung möglich sein.



R. Bohlmann*

Angew. Chem. **1992**, 104, **596**... 598

Squalenfaltung, ein alter Bekannter?

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\$ 555.00/581.00 (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.

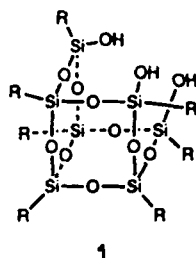
Von theoretischem und präparativem Interesse sind hyper- und perlithiierte Kohlenwasserstoffe. So gelang vor kurzem einer japanischen Arbeitsgruppe um H. Kudo der massenspektrometrische Nachweis von CLi_6 . Damit wurden ab-initio-Rechnungen aus dem Jahre 1983 bestätigt, die diesem Molekül mit hexakoordiniertem Kohlenstoff eine beträchtliche Stabilität voraussagten. CLi_4 ist sogar im präparativen Maßstab zugänglich, doch ist seine Herstellung beileibe nicht trivial; wesentlich leichter lassen sich dagegen in bestimmten Alkinen sämtliche Wasserstoffatome gegen Lithium austauschen und die als vielseitige Synthesebausteine einsetzbaren perlithiierten Kohlenwasserstoffe herstellen.

A. Maercker*

Angew. Chem. **1992**, 104, **598**... 599

Perlithiiertes und hyperlithiiertes Methan

Mechanistische Studien mit und Strukturuntersuchungen an katalytisch aktiven Metalloxiden auf SiO_2 -Oberflächen sind immer noch außerordentlich schwierig. Wertvolle Dienste können hierbei Modellverbindungen leisten: Mit dem von Feher et al. hergestellten heptameren Silantriol **1** ($\text{R} = n\text{-C}_6\text{H}_{11}$) lassen sich nicht nur spezifische Oberflächenmorphologien modellieren, sondern auch katalytisch aktive Metallsesquisiloxane synthetisieren. Roesky et al. (siehe S. 670) gelang es nun, ein einfaches Silantriol als Anker für Metallkomplexfragmente einzusetzen; Schnöckel et al. (siehe S. 653) konnten durch Cokondensation von SiO und Pd den prototypisch anmutenden Komplex $[\text{PdSiO}]$ gewinnen und IR-spektroskopisch charakterisieren.



F. T. Edelmann*

Angew. Chem. **1992**, 104, **600**... 601

Modellverbindungen für Metalloxide auf SiO_2 -Oberflächen

Correspondenz

Das Fullerenfieber grassiert. Diese nun wohl allgemein bekannte Tatsache belegt der Autor – in einer durch den Aufsatz von H. Kroto im Februarheft stimulierten Correspondenz – anhand von interessanten bibliometrischen Daten. Überraschend ist das Ausmaß der US-amerikanischen Dominanz auf diesem aktuellen Forschungsgebiet.

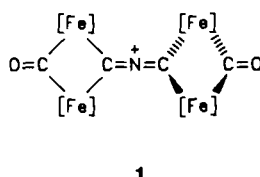
T. Braun*

Angew. Chem. **1992**, 104, **602**... 603

Die epidemische Ausbreitung der Fulleren-Forschung

Zuschriften

Die N-Acylierung des Cyanoliganden im zweikernigen Komplexanion von $\text{Na}[\text{Fe}_2(\text{CN})\text{Cp}_2(\text{CO})_3]$ mit Dicarbonsäuredichloriden führt über eine Spaltung der C-N-Dreifachbindung und die Anlagerung eines zweiten Komplexanions zum überraschend stabilen, permetallierten, axial-chiralen 2-Azaallenium-Ion **1**, das als Chlorid isoliert wird. Diese Umwandlung von CN^- hat Parallelen in der CO-Chemie auf mehrkernigen Clustern und auf Oberflächen. $[\text{Fe}] = \text{FeCpCO}$.

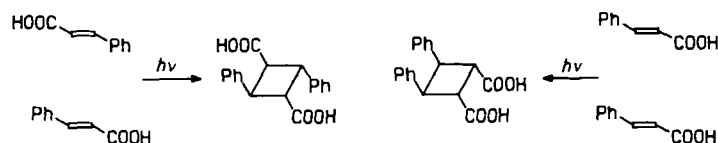


W. P. Fehlhammer*, A. Schröder, J. Fuchs, E.-U. Würthwein*

Angew. Chem. **1992**, 104, **604**... 606

Tetraferrioazaallenium – Produkt einer neuartigen Reaktion von koordiniertem CN^-

Bei den topochemischen Zimtsäurephotodimerisierungen (siehe unten) lassen sich die Phasenumwandlungen unter dem Kraftmikroskop buchstäblich sichtbar machen. Dabei werden bei α - und β -trans-Zimtsäure völlig unerwartet Oberflächenreaktionen mit beträchtlichen gerichteten Materialtransporten beobachtet, die Anlaß dazu geben, die Grundlagen des topochemischen Prinzips neu zu überdenken.

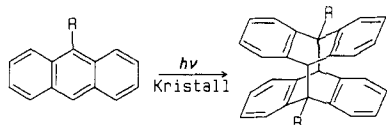


G. Kaupp*

Angew. Chem. **1992**, 104, **606**... 609

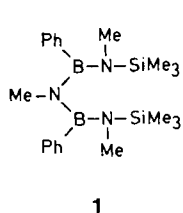
Photodimerisierungen von Zimtsäure im Kristall: Neue Ergebnisse durch Anwendung der Kraftmikroskopie

Bei topochemisch erlaubten und verbotenen Photodimerisierungen kristalliner Anthracenderivate [Gl. (a)] können die Phasenumwandlungen unter dem Kraftmikroskop sichtbar gemacht werden. Es handelt sich überraschenderweise in allen Fällen um Schollenbildungen an der Oberfläche mit erheblichem Materialtransport, aber nicht um Prozesse minimaler atomarer und molekularer Bewegung. Die Phasenneubildungen müssen demnach in die Reaktionsbeschreibung von Anfang an mit einbezogen werden. R = H, CH₃, Cl, CN.

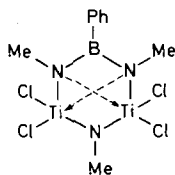


(a)

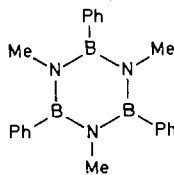
75 Jahre nach der Entdeckung des Borazins durch Stock et al. ist es nun erstmals gelungen, Metallatome als Ringbausteine in das Borazingerüst einzuführen. Aus **1** und TiCl₄ entstehen in 98 % Ausbeute **2** und **3** im Verhältnis 1:1. Aufgrund starker intramolekularer Ti-N-Wechselwirkungen ist **2** nicht planar, sondern kann als doppelt kantenüberbrücktes Ti₂N₂-Tetraeder beschrieben werden.



1

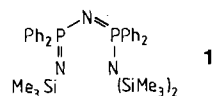


2

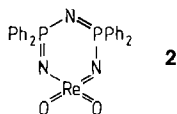


3

Das acyclische, vollständig N-silylierte Phosphazen **1** reagiert mit Re₂O₇ unter Siloxanabspaltung zum ersten Cyclophosphazenenmetalloxid **2**. Mit 2,6-Diisopropylphenylisocyanat setzt sich **2** zu neuartigen Cyclophosphazenenmetallimiden um. Dabei ist ein zwölfgliedriger N₆P₄Re₂-Heterocyclus besonders interessant – nicht zuletzt im Hinblick auf mechanistische Fragestellungen bei der Polymerisation von Phosphazenen.



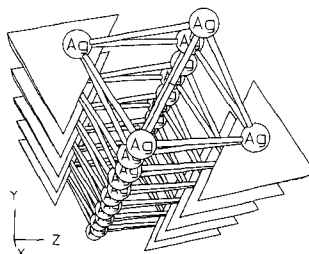
1



2

Nur NMR-spektroskopisch nachweisen ließ sich die reversible Strukturänderung von hydratisiertem VPI-5, einem Aluminiumphosphat-Molekularsieb, bei tiefen Temperaturen. Während Pulver-Röntgenaufnahmen nur eine kontinuierliche Abnahme der c-Achse der Elementarzelle belegen, zeigten Festkörper-NMR-Spektren unter MAS-Bedingungen vollständig reversible Änderungen zwischen etwa 190 und 220 K, die möglicherweise mit dem Einfrieren der Bewegung eingelagerter Wassermoleküle zusammenhängen. Bei diesen Studien wurde erstmals auch die Temperaturabhängigkeit von ²⁷Al-Quadrupol-Nutations-NMR-Spektren unter MAS-Bedingungen untersucht.

Kein Druckfehler, sondern eine ungewöhnliche Chemie verbirgt sich hinter der Formel der Titelverbindung. Dieses Oxid ist subvalent bezüglich Silber und enthält einen extrem elektronenarmen Ag₆⁴⁺-Cluster. Es erscheint deshalb fast schon paradox, daß die gelbstichig-metallisch glänzende Verbindung unter erhöhtem Sauerstoffdruck, d. h. oxidierenden Bedingungen, entsteht. Im Strukturbild rechts ist die relative Anordnung der Ag₆-Oktaeder und der GeO₄-Tetraeder gezeigt.



G. Kaupp*

Angew. Chem. 1992, 104, 609...612

Photodimerisierung von Anthracenen im Kristall: Neue Ergebnisse durch Anwendung der Kraftmikroskopie

H.-J. Koch, H. W. Roesky*, R. Bohra, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt

Angew. Chem. 1992, 104, 612...613

Cyclometallaborazine, Borazine mit Metallatomen als Ringbausteinen: PhB(MeN)₃(TiCl₂)₂

R. Hasselbring, H. W. Roesky*, M. Noltemeyer

Angew. Chem. 1992, 104, 613...615

Cyclophosphazenenmetalloxide, eine neue Verbindungsklasse, und Modellverbindungen für Polymerisationen von Phosphazenen

J. Rocha, W. Kolodziejki, I. Gameson, J. Klinowski*

Angew. Chem. 1992, 104, 615...617

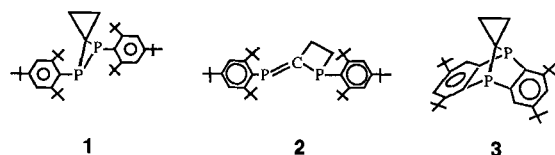
Reversible Tieftemperatur-Strukturumwandlung in hydratisiertem, porösem Aluminiumphosphat VPI-5: Festkörper-NMR-spektroskopische und röntgenographische Untersuchungen

M. Jansen*, C. Linke

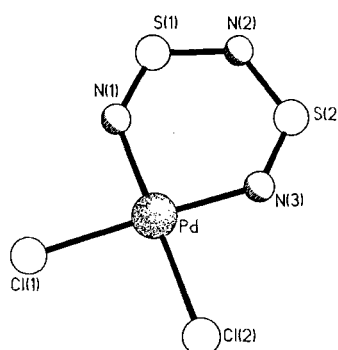
Angew. Chem. 1992, 104, 617...619

Ag₅GeO₄, ein neues halbleitendes Oxid

Neben der erwarteten Spiropentane-Methylenecyclobutan-Umlagerung – unter Bildung von **2** – spielt bei der Thermolyse von **1** noch ein zweiter Reaktionskanal eine Rolle: Das (in jedem Fall) durch P-P-Bindungsspaltung entstehende Diradikal reagiert unter Angriff an den Arylresten und *t*Bu-Abspaltung zu **3**.



Ein neuartiges S-N-Abstandsmuster liegt im Anion von $(PPh_4)[PdCl_2(S_2N_3)]$ (Strukturbild rechts) vor, das durch Reaktion des explosiven S_5N_6 mit $(PPh_4)_2[Pd_2Cl_6]$ hergestellt werden kann. Die Bindungslängen von den S-Atomen zum Brücken-N-Atom betragen im Durchschnitt 1.604 Å und zu den am Metall koordinierten N-Atomen 1.486 Å, womit letztere zu den kürzesten bisher bekannten in M-S-N-Ringen gehören.



C. Garot, G. Etemad-Moghadam, J.-P. Declercq, A. Dubourg, M. Koenig*

Angew. Chem. **1992**, *104*, **619**... 620

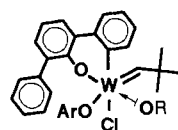
Ringerweiterung eines 1,2-Diphosphaspiropentans – Bildung eines Diphosphamethylenecyclobutans und eines 1,4-Diphosphanorbornadiens

P. F. Kelly, A. M. Z. Slawin, D. J. Williams, J. D. Woollins*

Angew. Chem. **1992**, *104*, **620**... 622

Die erste Reaktion mit S_5N_6 ; Struktur eines Komplexes mit einem $S_2N_3^-$ -Liganden

Die intramolekulare C-H-Aktivierung eines Diphenylphenoxy-Liganden durch ein elektrophiles W^{VI} -Zentrum ist der entscheidende Schritt bei der Synthese des extrem aktiven, stereoselektiven Metathesekatalysators **1** aus $[WCl_3(CMe_3)(dme)]$ oder $[WCl_4(O-2,6-C_6H_3Ph_2)_2]$. Ohne weitere Zusätze katalysiert **1** z.B. die Metathese von Ölsäureethylester, wobei in einer Stunde bei 25 °C 500 mol Substrat pro mol **1** umgesetzt werden.



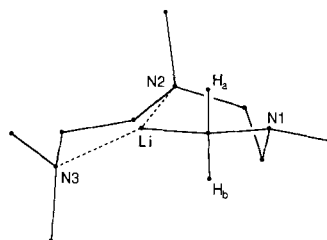
1, R = Et, *i*Pr

J.-L. Couturier, C. Paillet, M. Leconte, J.-M. Basset*, K. Weiss

Angew. Chem. **1992**, *104*, **622**... 624

Ein cyclometallierter Aryloxy(chloro)neopentylidenwolfram-Komplex, ein hochaktiver, stereoselektiver Katalysator für die Metathese von *cis*- und *trans*-2-Penten, Norbornen, 1-Methylnorbornen und Ölsäureethylester

NMR-Studien und MNDO-Rechnungen zeigen, daß die Titelverbindung in Lösung in Form zweier monomerer Spezies vorliegt bzw. zwei stabilste Strukturen bildet (eine der Strukturen zeigt das Bild rechts), in denen N2 und N3 erwartungsgemäß an das Li-Atom koordiniert sind, N1 aber nur in schwacher Wechselwirkung mit diesem steht.

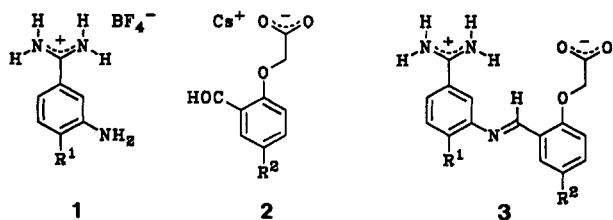


G. W. Klumpp*, H. Luitjes, M. Schakel, F. J. J. de Kanter, R. F. Schmitz, N. J. R. van Eikema Hommes

Angew. Chem. **1992**, *104*, **624**... 626

N-Lithiomethyl-*N,N',N'',N''*-tetramethyldiethylenetriamin: erste Alkylolithiumverbindung, die in Kohlenwasserstoffen monomer ist

Für die Realisierbarkeit exponentieller Autokatalyse bei selbstreplizierenden chemischen Minimalsystemen liefert die Synthese von **3** aus **1** und **2** erste Hinweise: **3** wird um so rascher gebildet, je größer seine Anfangskonzentration in der Reaktionsmischung ist. Die Anile **3** sind selbstkomplementär und beschleunigen ihre Synthese um den Faktor $16\text{ M}^{-1/2}$ bis 370 M^{-1} . $R^1 = \text{Me}$, *t*Bu; $R^2 = \text{H}$, NO_2 .

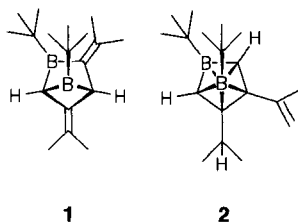


A. Terfort, G. von Kiedrowski*

Angew. Chem. **1992**, *104*, **626**... 628

Selbstreplikation bei der Kondensation von 3-Aminobenzamidinen mit 2-Formylphenoxyessigsäuren

Über eine Gerüstumlagerung und die Wanderung eines Wasserstoffatoms erfolgt die Bildung des Carborans **2** aus dem überbrückten Boretan **1**. Die Kristallstrukturanalyse zeigt, daß der Vierring in **1** stark gefaltet ist. Dies deutet auf eine 1,3-transannulare Wechselwirkung zwischen dem freien p-Orbital am B-Atom und der exocyclischen Doppelbindung am C-Atom hin. Sowohl die Bildung von **1** aus dem nicht isolierbaren Dimer $(t\text{BuB}-\text{CH}=\text{C}=\text{CMe}_2)_2$ als auch die Umlagerung zu **2** sind neu.

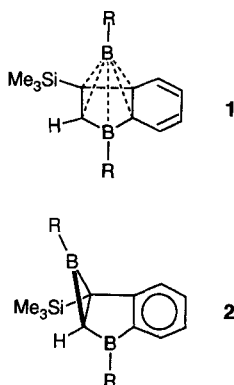


M. Enders, H. Pritzkow, W. Siebert*

Angew. Chem. **1992**, *104*, **628**...629

Bildung eines 2,5-Diborabicyclo[2.1.1]hexan-Derivats und dessen Umwandlung in ein Tetra-carba-hexaboran

Das Carboran **1** und das Organoborane **2** stehen in Lösung miteinander im Gleichgewicht, wie aus der Temperaturabhängigkeit der Lage der ^{11}B - und ^{13}C -NMR-Signale von **1** ($\text{R} = t\text{Bu}$ oder Mesityl) folgt. Eine Abschätzung der thermodynamischen Parameter zeigt, daß die Energiedifferenz zwischen **1** und **2** ($1-2 \text{ kcal mol}^{-1}$) erheblich kleiner ist als bei den Stammverbindungen ohne ankondensierten Benzolring ($37.5 \text{ kcal mol}^{-1}$), was mit der Aufhebung der zweidimensionalen Aromatizität beim Übergang von **2** nach **1** erklärt werden kann.

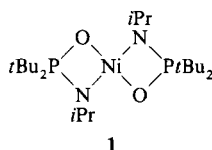


H. Michel, D. Steiner, S. Wočadlo, J. Allwohn, N. Stamatis, W. Massa, A. Berndt*

Angew. Chem. **1992**, *104*, **629**...632

Gleichgewichte zwischen nichtklassischen und klassischen Borverbindungen, Konkurrenz zwischen Aromatizität in zwei und drei Dimensionen

Entgegen bisheriger Erfahrung in der Ni^{II} -Komplexchemie ist Planarität nicht unbedingt mit Diamagnetismus verbunden. Nach einer Röntgenstrukturanalyse ist das Ni^{II} -Zentrum im Titelkomplex **1** exakt planar koordiniert. Dennoch zeigt **1** im festen und im gelösten Zustand Curie-Weiss-Verhalten und hat ein magnetisches Moment, wie man es bei tetraedrischen Ni^{II} -Komplexen findet.

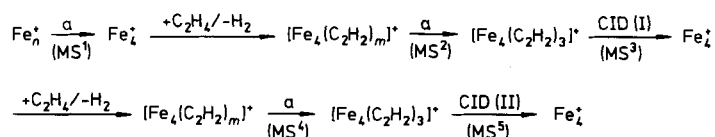


T. Frömmel, W. Peters, H. Wunderlich, W. Kuchen*

Angew. Chem. **1992**, *104*, **632**...633

Bis(*P,P*-di-*tert*-butylphosphinsäure-*N*-isopropylamidato-*N,O*)nickel(II), ein paramagnetischer planarer Komplex

Durch ein Experiment mit fünf massenspektrometrischen Schritten (MS^5) in einem Massenspektrometer mit Ionenspeicherung läßt sich zeigen, daß das nackte Metallcluster-Ion Fe_4^+ in der Gasphase als katalytisches Zentrum mehrmals nacheinander aus den kleineren Einheiten Ethen eine C_6H_6 -Einheit, wahrscheinlich Benzol, aufbaut. Das komplexe MS^5 -Experiment ist unten skizziert. CID = Stoßdesaktivierung, a = Isolierung, $m = 1-3$.

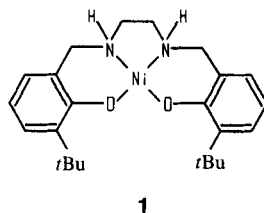


P. Schnabel, K. G. Weil, M. P. Irion*

Angew. Chem. **1992**, *104*, **633**...635

Nachweis der katalytischen Aktivität eines nackten Metallclusters in der Gasphase

Durch oxidative Dehydrierung von nur einer C-N-Bindung im [Ni(tetrahydrosalen)]-Komplex **1** entsteht überraschenderweise der entsprechende [Ni(dihydrosalen)]-Komplex. Diese Reaktion ist somit eines der seltenen Beispiele für eine Sauerstoffaktivierung durch Ni-Komplexe. Das Ni-Atom in **1** ist nahezu quadratisch-planar koordiniert, die Benzolringe sind bezüglich der NiO_2N_2 -Ebene leicht nach oben bzw. unten abgewinkelt.

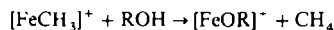


A. Böttcher, H. Elias*, L. Müller, H. Paulus

Angew. Chem. **1992**, *104*, **635**...637

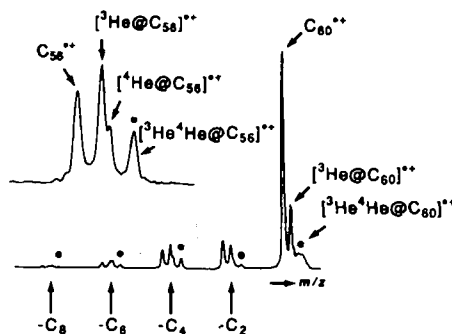
Sauerstoffaktivierung an Nickel(II)-tetrahydrosalen-Komplexen unter Bildung von Nickel(II)-dihydrosalen-Komplexen

Auch kationische Komplexfragmente später Übergangsmetalle können O-H-Bindungen aktivieren, wie Untersuchungen zur Reaktion (a) ($R = H, CH_3$) zeigen, bei der Isotopeneffekte k_H/k_D größer 15 beobachtet wurden. Diese Umsetzung verläuft wahrscheinlich als oxidative Addition, wobei sich im ersten Schritt die dipolaren H_2O - oder CH_3OH -Moleküle an das $[FeCH_3]^+$ -Fragment anlagern und im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt das H-Atom der ROH-Gruppe auf das Fe-Atom übertragen wird.



(a)

In einem Multi-Kollisionsexperiment, bei dem die einzelnen Kollisionsschritte räumlich und zeitlich getrennt sind, lassen sich zwei Heliumatome in C_{60}^+ einbauen. Das Experiment ermöglicht die Herstellung von $[^4He_2(\alpha-C_{60})]^+$ und $[^3He^4He(\alpha-C_{60})]^+$ und eröffnet damit einen Weg zum Aufbau gemischter endohedralear Komplexe der allgemeinen Struktur $AB(\alpha)C_x$.

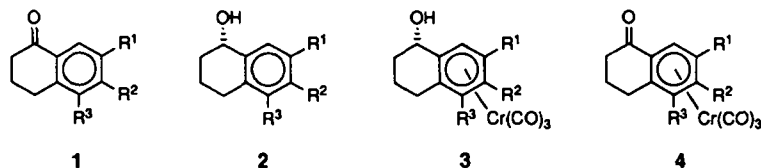


T. Weiske, H. Schwarz*

Angew. Chem. **1992**, *104*, **639**...639

Sequentieller Einbau von 3He und 4He in C_{60}^+

Eine dreistufige Reaktionssequenz – enantioselektiv katalysierte Reduktion ($1 \rightarrow 2$), diastereoselektive Komplexierung ($2 \rightarrow 3$) und Reoxidation ($3 \rightarrow 4$) – ermöglicht die effiziente Überführung von achiralen 1-Tetralonderivaten **1** in die entsprechenden chiralen, nichtracemischen η^6 -Tricarbonylchromkomplexe. Die so in wählbarer und gesicherter absoluter Konfiguration mit 85–94% *ee* zugänglichen Komplexe sind wertvolle Bausteine für die Synthese biologisch aktiver Verbindungen ($R^1-R^3 = H, OMe$).

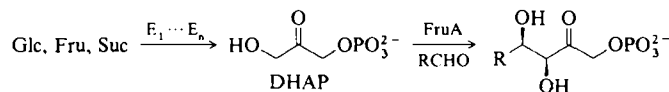


H.-G. Schmalz*, B. Millies, J. W. Bats, G. Dürner

Angew. Chem. **1992**, *104*, **640**...643

Diastereoselektive Komplexierung vorübergehend chiral modifizierter Liganden: enantioselektive Herstellung und Konfigurationszuordnung synthetisch wertvoller η^6 -Tricarbonylchrom-1-tetralonderivate

Die nachwachsenden Rohstoffe Glucose, Fructose und Sucrose werden mit multi-enzymatischen Reaktionskaskaden *in vitro* als Dihydroxyacetonphosphat-(DHAP)-Quellen für asymmetrische Aldoladditionen mit der Kaninchenmuskel-Aldolase (FruA) nutzbar gemacht. Durch hoch diastereoselektive Umsetzungen mit Aldehyden werden so eine Reihe von ungewöhnlichen alkylierten, spiroanellierten und verzweigt-kettigen Sacchariden effizient zugänglich (*E* = Enzym).

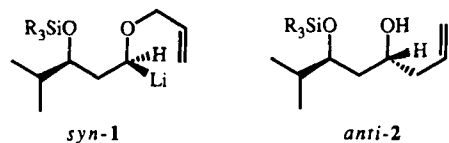


W.-D. Fessner*, C. Walter

Angew. Chem. **1992**, *104*, **643**...645

„Künstliche Metabolismen“ zur asymmetrischen Eintopfsynthese verzweigter Saccharide

Aus dem racemischen α -Lithioether *syn*-1, durch Zinn/Lithium-Austausch aus dem entsprechenden α -(Tributylstannyl)ether erhältlich, entsteht in THF bei $-78^\circ C$ in einer stereoselektiven [2,3]-Wittig-Umlagerung der konfiguratив einheitliche Homoallylkohol *anti*-2. Der zu *syn*-1 diastereomere α -Lithioether lagert ebenso stereoselektiv zum Diastereomer von *anti*-2 um. Diese Umlagerungen sind also stereospezifisch und verlaufen unter Inversion der Konfiguration am Carbanion-Kohlenstoffatom.



R. Hoffmann, R. Brückner*

Angew. Chem. **1992**, *104*, **646**...648

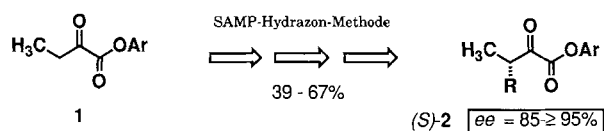
[2,3]-Wittig-Umlagerungen von nichtkonjugierten sekundären α -Lithioethern: Nachweis von Stereospezifität und Umkehr der Konfiguration am Carbanion-C-Atom

Bei -78°C in der Supersäure HF/SbF_5 gelingt die Protonierung von Selenwasserstoff zum Kation des Selenoniumsalzes **1** [Gl. (a)], das nur als Feststoff unterhalb -60°C stabil ist. H_3Se^+ ist das letzte noch präparativ zugängliche Onium-Ion in der Reihe H_3O^+ , H_3S^+ , H_3Se^+ : H_2Te zerfällt in HF/SbF_5 bei -78°C spontan in die Elemente.



1

Eine enzyminimitische Übertragung der homologen Pyruvat-Einheit **1** auf Elektrophile, z.B. Alkylhalogenide, ermöglicht die SAMP/RAMP-Hydrazone-Methode. Mit ihr sind 3-substituierte 2-Ketoester (S)- oder (R)-**2** in hohen Enantiomerenüberschüssen erhältlich.

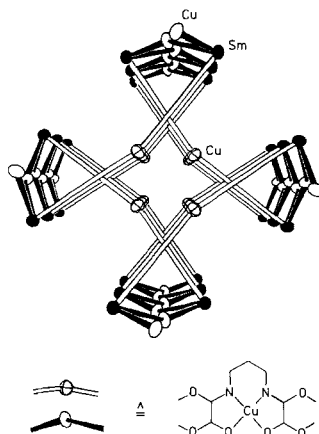


Nichtplanare Radikalzentren im Übergangszustand sind die Ursache dafür, daß Benzyl und *para*-substituierte Benzylradikale, wie ESR-spektroskopisch gezeigt wurde, nur sehr langsam an mono- und 1,1-disubstituierte Alkene addieren; dies folgt unter anderem daraus, daß die *para*-Substituenten keinen signifikanten Einfluß auf die Geschwindigkeit der Addition haben. Diese Befunde sind in Einklang mit für die Addition einfacher Alkylradikale an Alkene berechneten Strukturen.

Bei der Cokondensation von Pd-Atomen, SiO und Argon auf einer Helium-gekühlten Kupferfläche bildet sich $[\text{PdSiO}]$. Das IR-Spektrum und quantenchemische Rechnungen weisen auf eine lineare Struktur hin, wobei das Si-Atom direkt ans Metall koordiniert ist. ($\tilde{\nu}(\text{PdSiO}) = 1246.3$, $\tilde{\nu}(\text{PdSi}) = 375 \text{ cm}^{-1}$). Die Bindungsverhältnisse der Pd-SiO-Bindung lassen sich dabei mit denjenigen in Metallcarbonylen vergleichen.

Die Substratspezifität von Enzymen ist bei geringer katalytischer Aktivität viel breiter, als bisher angenommen worden war. Dieser Befund – Resultat von Studien zum biochemischen Abbau von Cyanamid und Dicyandiamid – trägt auch zur Beantwortung der Frage bei, wie Chemikalien, die nicht in der Natur vorkommen, abgebaut werden, wenn sie – absichtlich oder unabsichtlich – in die Umwelt gelangt sind. Da in natürlichen Ökosystemen die Zeit zum Abbau solcher Substanzen im Vergleich zu der bei Laborversuchen relativ lang ist, können auch langsame enzymatische Reaktionen, z.B. die Urease-katalysierte Hydrolyse von Cyanamid, dessen Calciumsalz noch immer als Dünger (Kalkstickstoff) Verwendung findet, zum Abbau toxischer Chemikalien beitragen.

Sowohl strukturell als auch vom magnetischen Verhalten her sind die hier vorgestellten Verbindungen mit der allgemeinen Formel $\text{M}_2[\{\text{CuL}\}_3]$ (M = Seltenerdmetall von La bis Gd, CuL siehe rechts unten) sehr ungewöhnlich. Sie enthalten, wie für M = Sm gezeigt, ein röhrenförmiges Strukturmotiv; das Nd^{III} -Derivat hat einen diamagnetischen Grundzustand, während im Gd^{III} -Derivat alle lokalen Spins dazu tendieren, sich parallel auszurichten – Befunde also, die diese Verbindungen auch als neuartige Werkstoffe interessant machen.



R. Minkwitz*, A. Kornath, W. Sawodny

Angew. Chem. **1992**, *104*, **648**... 649

Selenoniumhexafluoroantimonat,
 $\text{H}_3\text{Se}^+ \text{SbF}_6^-$

D. Enders*, H. Dyker, G. Raabe

Angew. Chem. **1992**, *104*, **649**... 651

Enantioselektive Synthese 3-substituierter
2-Ketoester

K. Héberger, M. Walbinder, H. Fischer*

Angew. Chem. **1992**, *104*, **651**... 653

Die Addition von Benzylradikalen an Alkene: Zur Rolle von Radikaldeformationen im Übergangszustand

T. Mehner, R. Köppe, H. Schnöckel*

Angew. Chem. **1992**, *104*, **653**... 655

IR-spektroskopischer Nachweis von
 $[\text{PdSiO}]$

L. M. Estermaier*, A. H. Sieber,
F. Lottspeich, D. H. M. Matern,
G. R. Hartmann†

Angew. Chem. **1992**, *104*, **655**... 658

Biochemischer Abbau von Cyanamid und
Dicyandiamid

O. Guillou, R. L. Oushoorn, O. Kahn*,
K. Boubekeur, P. Batail*

Angew. Chem. **1992**, *104*, **658**... 660

Eindimensionale $\text{M}^{\text{III}}\text{Cu}^{\text{II}}$ -Verbindungen
mit einem präzedenzlosen, röhrenartigen
Strukturmotiv (M = Seltenerdmetall)

Neue Bücher

Host-Guest Molecular Interactions. From Chemistry to Biology

M. Göbel
Angew. Chem. **1992**, *104*, 672

Similarity Models in Organic Chemistry, Biochemistry and Related Fields

R. I. Zalewski, T. M. Krygowski, J. Shorter

D. H. Rouvray
Angew. Chem. **1992**, *104*, 672

Crystalline Symmetries. An Informal Mathematical Introduction

M. Senechal

J. M. McBride
Angew. Chem. **1992**, *104*, 673

Autorenregister und Konkordanz A-149

Neue Geräte A-150

Bezugsquellen A-169

Englische Fassungen aller Aufsätze, Zuschriften und Highlights dieses Heftes erscheinen in der Mai-Ausgabe der *Angewandten Chemie International Edition in English*. Entsprechende Seitenzahlen können einer Konkordanz im Juni-Heft der *Angewandten Chemie* entnommen werden.

Angewandten-Preis 1992

Dr. Alois Fürstner, Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Graz, wurde für die Präsentation seines Vortrages „Metallhochaktivierung – Grundlagen und Anwendungen in der organischen Synthese“ anlässlich der Chemiedozententagung 1992 in Heidelberg mit dem Preis der Zeitschrift *Angewandte Chemie* ausgezeichnet. Alois Fürstner, geboren 1962 in Bruck, Österreich, studierte von 1980–1985 Chemie in Graz, promovierte 1987 bei Hans Weidmann und arbeitet nach Forschungsaufenthalten in Darmstadt und Genf seit 1991 an seiner Habilitation. Seine Interessensgebiete sind unter anderem Carbanionenchemie, metallinduzierte Reaktionen, homogene Katalyse und Naturstoffchemie.



ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

Kuratorium: H. Harnisch, H. Brunner, K. Cammann, G. Ertl, D. Oesterhelt, H. Offermanns, H. Paulsen, H.-J. Quadbeck-Seeger, C. Rüchardt, H. Rudolph, D. Seebach, A. Simon, G. Wegner, E.-L. Winnacker

Chefredakteur: Peter Göllitz

Redakteur/innen: Gerhard Karger, Gudrun Walter, Elisabeth Weber (Chefin vom Dienst)

Redaktionsassistentin: Eva Schweikart

Redaktion:

Postfach 10 11 61, W-6940 Weinheim

Tel. (0 62 01) 60 23 15

Telefax (0 62 01) 60 23 28

E-Mail Z16@DHDURZ2 in Earn Bitnet

Anzeigenabteilung:

Postfach 10 11 61, W-6940 Weinheim

Tel. (0 62 01) 60 61 31

Telex 467 155 vchwh d

Telefax (0 62 01) 60 61 56

Verlag:

VCH, Postfach 10 11 61, W-6940 Weinheim

Tel. (0 62 01) 602-0

Telex 465 516 vchwh d

Telefax (0 62 01) 60 23 28

Hinweise für Autoren und eine Manuskript-Checkliste finden Sie im Januarheft nach dem Inhaltsverzeichnis.

Erscheinungsweise: Monatlich.

Bezugspreise (incl. Versandkosten):

Jahresbezugspreis	DM 870.00
Einzelheft	DM 83.00
Für Mitglieder der Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh):	
Institutionelle Mitglieder	DM 770.00
Ordentliche Mitglieder	DM 280.00
Studentische Mitglieder	DM 125.00

Bestellungen richten Sie bitte an Ihre Buchhandlung oder unmittelbar an den Verlag. GDCh-Mitglieder können die Zeitschrift nur direkt vom Verlag beziehen.

Lieferung: Im Gebiet der Bundesrepublik Deutschland durch Postzeitungsvertrieb oder durch den Sortimentsbuchhandel, ins Ausland direkt unter Kreuzband oder ebenfalls durch den Sortimentsbuchhandel. Lieferung erfolgt auf Rechnung und Gefahr des Empfängers. Gerichtsstand und Erfüllungsort: Weinheim.

Adressenänderungen und Reklamationen teilen Sie bitte Ihrer Buchhandlung oder dem Verlag umgehend mit.

Abbestellungen sind nur zum Ende eines Kalenderjahres möglich und müssen spätestens drei Monate vor diesem Termin beim Verlag eingehen.

Gedruckt auf säurefreiem und chlorarm gebleichtem Papier.