

# ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben  
von der Gesellschaft  
Deutscher Chemiker

105 (1993) 5

**Das Titelbild zeigt** eine Seitenansicht von 5-Dimethylamino-5'-nitro-2,2'-bithiophen und Lösungen dieses Farbstoffes in mehreren Solventien. Besonders auffällig ist die ausgeprägte Solvatochromie dieses nahezu planaren Bithiophens, die sich von  $\lambda = 466$  nm (in *n*-Hexan, ganz links) bis  $\lambda = 597$  nm (in Formamid/Wasser, ganz rechts) erstreckt, also über beinahe den gesamten sichtbaren Bereich. Da sich die Absorptionsmaxima mit der  $\pi^*$ -Skala von Kamlet und Taft korrelieren lassen, können nun mit nur einem Indikatorfarbstoff Lösungsmittelparameter zuverlässig bestimmt werden. Mehr über die Eigenschaften dieser Verbindung, die eine ganze Reihe von Indikatorfarbstoffen ersetzen kann, berichten F. Effenberger und F. Würthner auf S. 742 ff.

Als Service für unsere Leser veröffentlichen wir ab diesem Heft die Telefaxnummern der Korrespondenzautoren im Anschluß an deren Adresse. Wir würden nun gerne von Ihnen, ob Sie den zusätzlichen Abdruck der e-mail-Adressen begrüßen würden. Des weiteren haben wir die Rubrik „Neue Bücher“ wiederbelebt, die nach den Buchbesprechungen folgt.



## Aufsätze

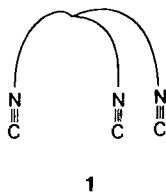
**Kurze Analysenzeiten, effiziente Trennungen sowie eine Vielzahl von Anwendungsmöglichkeiten** machen die Kapillarelektrophorese zu einer sehr leistungsfähigen Analysetechnik. Diese neue Methode verknüpft die Vorteile der Elektrophorese mit denen der Hochleistungsflüssigkeitschromatographie und bewährt sich vor allem bei der Trennung polarer und ionogener niedermolekularer Verbindungen sowie bei der Analyse von Proteinen und anderen Biopolymeren – also genau dort, wo die etablierten Trennverfahren ihre Grenzen haben.

H. Engelhardt\*, W. Beck, J. Kohr,  
T. Schmitt

*Angew. Chem.* **1993**, 105, **659**...680

Kapillarelektrophorese: Methoden und Möglichkeiten

**Chelatringe aus bis zu 36 Atomen**, die bisher größten in metallorganischen Verbindungen, kommen in ein- und zweikernigen Komplexen mit tripodalen Isocyanidliganden des Typs **1** vor. Die Größe und Zusammensetzung des Ligandengerüsts sind erstaunlich variabel, d.h. die Strukturparameter dieser Komplexe können gezielt verändert werden. Für diese noch junge Verbindungsklasse zeichnen sich bereits Anwendungsmöglichkeiten in der Katalyse und medizinischen Diagnostik ab.

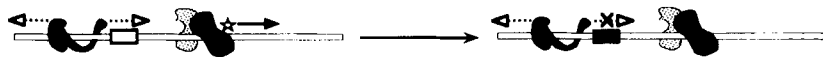


F. E. Hahn\*

*Angew. Chem.* **1993**, 105, **681**...696

Koordinationschemie mehrzähliger Isocyanid-Liganden

Unter **Bildung einer Tripelhelix** können Oligonucleotide hochspezifisch an DNA binden und auf diese Weise die Genexpression beeinflussen (siehe Schemabild). Diese „Anti-Gen-Strategie“, bei der das Oligonucleotid das Gen selbst angreift, ist somit eine vielversprechende Alternative zur „Antisense-Strategie“, bei der die mRNA angegriffen wird. Mit Oligonucleotid-Reagens-Konjugaten läßt sich ferner genomische DNA auch höherer Organismen sequenzspezifisch spalten.



N. T. Thuong, C. Hélène\*

*Angew. Chem.* **1993**, *105*, **697**...723

Sequenzspezifische Erkennung und Modifikation von Doppelhelix-DNA durch Oligonucleotide

## Highlights

**Elektronenrücktransferreaktionen** sind diejenigen Reaktionen, bei denen erstmals bei intermolekularen Elektronentransfers das von der Marcus-Theorie vorhergesagte Auftreten eines inversen Bereichs nachgewiesen werden konnte. In diesem Bereich nimmt entgegen aller Erfahrung bei weiterer Erhöhung der Exergonie die Geschwindigkeit der Reaktion ab. Die jeweils vorausgegangenen Hinreaktionen zeigen das klassische Rehm-Weller-Verhalten, d.h. die Geschwindigkeitskonstante  $k$  nähert sich  $k_{diff}$  für die diffusionskontrollierte Reaktion. Dieser Unterschied ist bisher theoretisch noch nicht befriedigend erklärt.

G. Grampp\*

*Angew. Chem.* **1993**, *105*, **724**...726

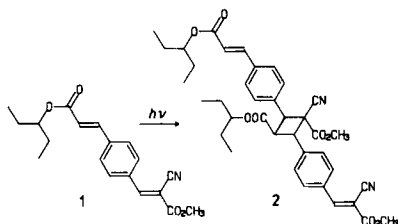
Der inverse Marcus-Bereich – von der Theorie zum Experiment

Wenn **achirale Moleküle in chiralen Raumgruppen kristallisieren** und die Belichtung der Kristalle zu chiralen Produkten führt, spricht man von absoluter asymmetrischer Synthese – ohne Verwendung chiraler Hilfsstoffe. Mit der Umsetzung von **1** nach **2** fanden Sakamoto et al. kürzlich eine intramolekulare absolute asymmetrische Synthese. Ohne externes Impfen bei der Kristallisation entsteht optisch aktives **2** mit bis zu 40 % *ee*. Diese Befunde dürften dem schon lange beackerten Feld neuen Auftrieb geben.

G. Kaupp\*, M. Haak

*Angew. Chem.* **1993**, *105*, **727**...728

Absolute asymmetrische Synthese durch Belichtung chiraler Kristalle



**Mesoporöse Festkörper mit einstellbarer Porenweite und enger Porenweitenverteilung** fehlten lange Zeit im Repertoire des Festkörperchemikers und des Materialwissenschaftlers. Durch die Erweiterung typischer Zeolith-Syntheseverfahren um das Konzept der Templatisierung durch selbstorganisierende molekulare Verbände gelang es nun Forschern der Mobil Oil Company, Feststoffe zu kristallisieren, deren Porenweiten zwischen 16 und mehr als 100 Å betragen und deren Porenweitenverteilungen nahezu so eng sind wie die herkömmlicher Zeolithe. Ihr Kristallisationsprozeß weist interessante Ähnlichkeiten zur Biomineralisation auf und könnte biomimetischen Synthesestrategien neue Anregungen geben.

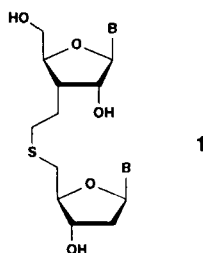
P. Behrens\*, G. D. Stucky

*Angew. Chem.* **1993**, *105*, **729**...732

Molekulare Anordnungen als Template: ein neuer Ansatz zur Synthese mesoporöser Materialien

**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 pending at Deerfield Beach FL 33441. Annual subscription price: US\$ 675.00/725.00 (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.

**RNA- von DNA-Sequenzen zu unterscheiden** gelingt effizient mit einem modifizierten Oligonucleotid, das nicht-hydrolysierbare Sulfidbrücken enthält. Ein Dodecamer, das drei Thioether-verknüpfte ribo-T-T-Dimere **1** enthält und problemlos durch Standard-Festphasenmethoden im Syntheseautomaten herstellbar ist, bindet kooperativ an komplementäre RNA, nicht aber an DNA. Oligonucleotide dieses neuen Typs sollten in der Antisense-Technologie verwendbar sein.

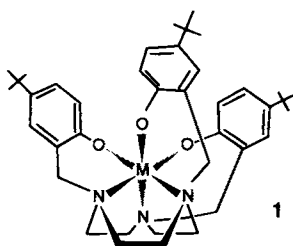


B. Meng, S. H. Kawai, D. Wang, G. Just\*, P. A. Giannaris, M. J. Damha\*

*Angew. Chem.* **1993**, *105*, **733**...735

Ein Sulfidbindungen enthaltendes Oligonucleotid-Analogon mit selektiven Hybridisierungseigenschaften

**Unter Bildung von jeweils sechs O-H...O-Kontakten** reagieren oktaedrische Neutralkomplexe des Typs  $[M^{III}L]$  **1** ( $M = Cr, Fe$ ; L siehe Formel) in Aceton mit  $[M^{II}(OH_2)_6]^{2+}$ -Ionen ( $M = Mn, Co, Ni, Zn$ ) in der zweiten Koordinationssphäre zu den Komplexen  $[1\{M^{II}(OH_2)_6\}]^{2+}$ ;  $[Co^{III}L]$  koordiniert dagegen in der *ersten* Koordinationssphäre zum Komplex  $[LCoM^{II}CoL]^{2+}$ .

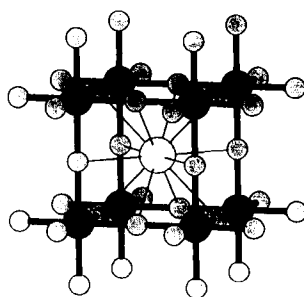


U. Auerbach, C. Stockheim, T. Weyhermüller, K. Wieghardt\*, B. Nuber

*Angew. Chem.* **1993**, *105*, **735**...737

Molekulare Erkennung von Hexaaqua-übergangsmetall(II)-Ionen

**Ein neues Aurid mit metallischem Charakter** ist  $Ca_3AuN$ , das in der kubischen Perowskitstruktur kristallisiert. Stickstoff ist oktaedrisch von Calcium umgeben, und Calcium und Gold bilden zusammen eine kubisch flächenzentrierte Anordnung (Bild rechts). Die Formel  $Ca_3^{2+}Au^{-}N^{3-} \cdot 2e^{-}$  wird durch das Ergebnis von Bandstrukturrechnungen bestätigt.  $\odot = Au$ ,  $\circ = Ca$ ,  $\bullet = N$ .

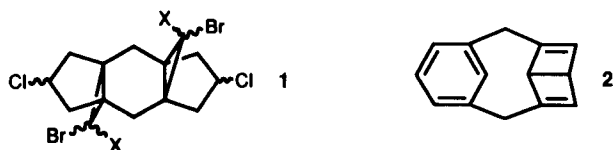


J. Jäger, D. Stahl, P. C. Schmidt, R. Kniep\*

*Angew. Chem.* **1993**, *105*, **738**...739

$Ca_3AuN$ : ein Calciumauridsubnitrid

**Als ungesättigtes, stark gespanntes [5]Metacyclophan-Derivat** kann Verbindung **2**, die aus der Hexahalogenbispropellan-Vorstufe **1** ( $X = Cl$ ) durch Reaktion mit  $tBuOK$  in Dimethylsulfoxid entsteht, betrachtet werden. **2** wurde durch NMR-Spektroskopie und hochauflösende Massenspektrometrie charakterisiert.

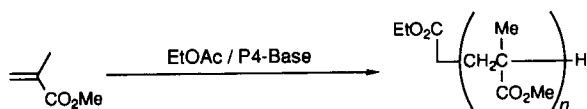


G. W. Wijsman, D. S. van Es, W. H. de Wolf, F. Bickelhaupt\*

*Angew. Chem.* **1993**, *105*, **739**...741

Synthese des Mono-Dewar-Benzol-Isomers von [1.1]Metacyclophan

**Polymethylmethacrylate mit engen Molmassenverteilungen** lassen sich durch anionische Polymerisation mit dem Initiatorsystem Essigsäureethylester/P4-Phosphazene herstellen. Dabei werden, abhängig von den Reaktionsbedingungen, Molekulargewichte bis zu  $M_n > 40 \text{ kg mol}^{-1}$  erhalten.

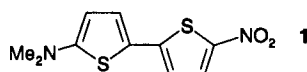


T. Pietzonka, D. Seebach\*

*Angew. Chem.* **1993**, *105*, **741**...742

Die P4-Phosphazene als Teil eines metallfreien Initiatorsystems für die anionische Polymerisation von Methacrylsäuremethylester

**Eine sich über den gesamten sichtbaren Bereich** erstreckende, außergewöhnlich große positive Solvatochromie zeigt die Titelverbindung **1**. Die Absorptionsmaxima von **1** korrelieren ausgezeichnet mit den  $\pi^*$ -Werten vom Kamlet und Taft. **1** eignet sich somit zur Aufstellung einer  $\pi^*$ -Skala, der nur ein Indikatorfarbstoff zugrunde liegt.

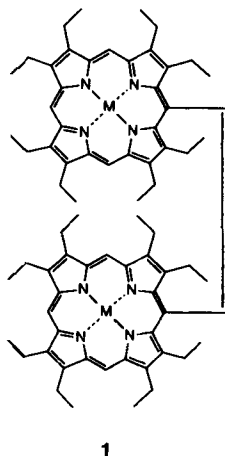


F. Effenberger\*, F. Würthner

*Angew. Chem.* **1993**, *105*, **742**...744

5-Dimethylamino-5'-nitro-2,2'-bithiophen – ein neuer Farbstoff mit ausgeprägter positiver Solvatochromie

**TiCl<sub>3</sub>-induzierte Kupplungsreaktionen von meso-Formylporphyrinen** führen zu cofacialen Porphyrindimeren **1** (M = Cu, Ni) mit verbrückender *cis*-CH=CH-Einheit. Diese zeigen starke Wechselwirkungen zwischen den Porphyrinringen; im Falle von M = Ni kann leicht in die entsprechende *trans*-Verbindung überführt werden. Ähnliche Umsetzungen mit  $\beta$ -Formylporphyrinen führen zu einem dritten Dimertyp, einem gewinkelten, Hydroxymethylen-verbrückten Bisporphyrin. Die dimeren Verbindungen sind Modelle für das photosynthetische Reaktionszentrum und sollten Studien über die Abhängigkeit der photophysikalischen Eigenschaften von der Dimergeometrie erleichtern.

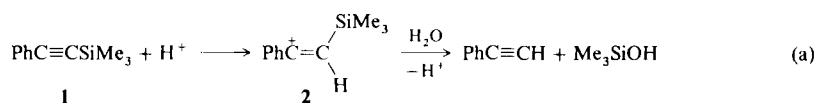


M. O. Senge, K. R. Gerzevske,  
M. G. H. Vicente, T. P. Forsyth,  
K. M. Smith\*

*Angew. Chem.* **1993**, *105*, **745**...747

Modelle für das photosynthetische Reaktionszentrum: Synthese und Struktur von *cis*- und *trans*-Ethen-verbrückten sowie gewinkelten Hydroxymethylen-verbrückten Porphyrindimeren

**Die Protodesilylierung der Titelverbindung 1** [Gl. (a)] verläuft über das Vinylkation **2**, dessen Stabilisierung durch die  $\beta$ -Trimethylsilylgruppe viel geringer ist als erwartet. Der Vergleich der Protonierungsgeschwindigkeit von **1** mit der von Phenylacetylen ergibt als  $\beta$ -Silyl-Stabilisierungseffekt einen  $\Delta\Delta G^\ddagger$ -Wert von nur 3.4 kcal mol<sup>-1</sup>. Dieser überraschende Befund wird mit mangelnder Hyperkonjugation erklärt.



A. J. Kresge\*, J. B. Tobin

*Angew. Chem.* **1993**, *105*, **748**...749

Protonierung von Phenyl(trimethylsilyl)acetylen: eine erstaunlich schwache Stabilisierung von Carbokationen durch eine  $\beta$ -Trimethylsilylgruppe

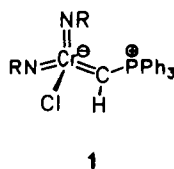
**Phosphan ist eines der letzten kleinen Moleküle**, dessen Biogenese bis heute unaufgeklärt blieb. Erste Analysen des PH<sub>3</sub>-Gehalts des Magen- und Darminhalts sowie der Faeces und der Gülle von Nutztieren, der Faeces von Menschen und des Intestinaltrakts von Fischen deuten darauf hin, daß PH<sub>3</sub> ubiquitär in Bio- und Hydrosphäre gebildet wird, und daß seine Bildung eng mit der Methanbiogenese verknüpft ist. Angesichts der Toxizität von Phosphan sind diese Ergebnisse höchst bedeutsam; daß sie auch zur Erklärung von feuerspeienden Drachen und Irrlichtern herangezogen werden können, wird die Leser erheitern.

G. Gassmann\*, D. Glindemann

*Angew. Chem.* **1993**, *105*, **749**...751

Phosphan (PH<sub>3</sub>) in der Biosphäre

**Völlig unerwartet verläuft die Addition von Di-phenylketen an die Cr=C-Bindung** von **1**, einem erstmals zugänglichen  $\alpha$ -Phosphonio(methylen)chrom(vi)-Komplex. Ebenso wie bei der Reaktion mit den homologen Mo- und W-Komplexen werden statt der erwarteten Metatheseprodukte Metallacyclen mit 2-Metallaoxetan-Gerüst isoliert, einem für d<sup>0</sup>-Komplexe außergewöhnlichen viergliedrigen Strukturelement.

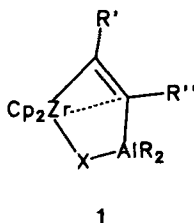


J. Sundermeyer\*, K. Weber, H. Pritzkow

*Angew. Chem.* **1993**, *105*, **751**...753

Synthese des ersten stabilen 2-Chromaoxetans und seiner Homologen über  $\alpha$ -Phosphonio(methylen)-Komplexe von sechswertigem Chrom, Molybdän und Wolfram

**Nicht auf sterische Effekte**, sondern im wesentlichen auf die elektronische Wechselwirkung des tiefliegenden leeren Zr-4d-Orbitals mit einem hochliegenden  $\sigma$ -Orbital einer T-förmigen Ethylen-Baueinheit ist die Stabilität von Verbindungen wie **1** zurückzuführen, die ein planar vierfach koordiniertes Kohlenstoffzentrum enthalten. Dies ergaben Modellrechnungen mit einem minimalen Basisatz. X = H, Cl.

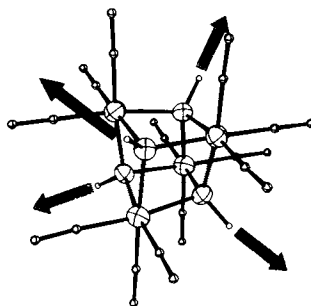


R. Gleiter\*, I. Hyla-Kryspin, S. Niu,  
G. Erker

*Angew. Chem.* **1993**, *105*, **753**...755

Eine ab-initio-MO-Untersuchung über stabilisierende Wechselwirkungen in zweikernigen Zr/Al-Komplexen mit planar tetrakoordiniertem Kohlenstoffzentrum

**Der Aufbau supramolekularer Strukturen durch einfache Cokristallisation** von Verbindungen, deren molekulare Bausteine komplementär sind, gelingt leicht. So entstehen aus  $[M(CO)_3(\mu_3-OH)]_4$  ( $M = Mn^I, Re^I$ ),  $T_d$ -symmetrischen Molekülen, die als H-Brücken-Donoren fungieren können (perspektivische Darstellung rechts im Bild), und bi- oder multifunktionalen H-Brücken-Acceptoren wie 1,3-Diaminopropan oder Hexamethylentetramin „Maschendraht-Strukturen“.

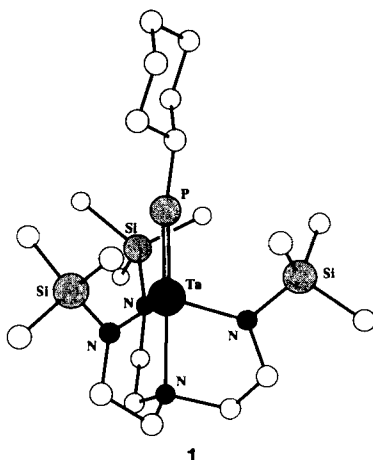


S. B. Copp, S. Subramanian,  
M. J. Zaworotko\*

*Angew. Chem.* **1993**, 105, **755**...758

Bildung verwobener zweidimensionaler Netzwerke durch spontane und strikte Selbstorganisation von  $[M(CO)_3(\mu_3-OH)]_4$  ( $M = Mn, Re$ ) und komplementären gewinkelten Spacer-Molekülen

**Eine glatte Reaktion mit Aldehyden**, wobei Phosphaalkene und der Oxotantal-Komplex  $[(N_3N)Ta=O]$  entstehen, gehen die im Titel erwähnten Phosphinidenkomplexe mit nucleophilem Phosphoratom ein. Wie die Struktur von  $[(N_3N)Ta=PR]$  **1** ( $R = Cyclohexyl$ ) im Kristall zeigt, befindet sich die reaktive  $Ta=PR$ -Einheit im Innern einer von den  $SiMe_3$ -Substituenten des  $N_3N$ -Liganden gebildeten Tasche und wird dadurch stabilisiert.

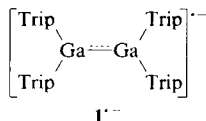


C. C. Cummins, R. R. Schrock\*,  
W. M. Davis

*Angew. Chem.* **1993**, 105, **758**...761

Phosphinidentantal(v)-Komplexe des Typs  $[(N_3N)Ta=PR]$  als Phospha-Wittig-Reagentien ( $R = Ph, Cy, tBu$ ;  $N_3N = (Me_3Si\dot{N}CH_2CH_2)_3N$ )

**Die Verkürzung der Ga-Ga-Bindung** in  $Trip_2GaGaTrip_2$  **1** ( $Trip = 2,4,6-iPr_3C_6H_2$ ) um  $0.17 \text{ \AA}$  auf  $2.343(2) \text{ \AA}$  im Radikalanion  $1^{\cdot-}$  ist, zumindest zum Teil, auf die Bildung einer Einelektronen- $\pi$ -Bindung zwischen den Galliumatomen zurückzuführen.

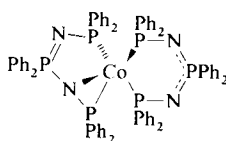


X. He, R. A. Bartlett, M. M. Olmstead,  
K. Ruhlandt-Senge, B. E. Sturgeon,  
P. P. Power\*

*Angew. Chem.* **1993**, 105, **761**...762

Reduktion eines Digallans zu einem Radikalanion mit Ga-Ga-Mehrfachbindungscharakter

**Cobalt(II)-chlorid wirkt gegenüber Lithiumbis(diphenylphosphino)amid als Oxidationsmittel!** Überraschenderweise bilden beide Komponenten im Molverhältnis 1:2 in siedendem Toluol unter Umgruppierung des Amids ein Phosphazen-Anion, das mit Cobalt(II) zum spirocyclischen Metallaphosphazen **1** weiterreagiert.

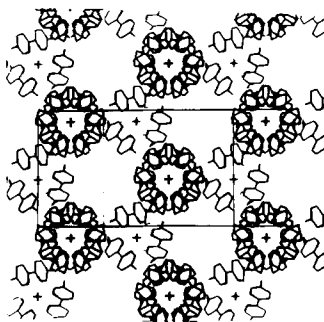


J. Ellermann\*, J. Sutter, F. A. Knoch,  
M. Moll

*Angew. Chem.* **1993**, 105, **763**...764

Bildung und Komplexstabilisierung eines neuen kettenförmigen Phosphazen-Anions durch  $Co^{II}$ -unterstützte oxidative Umgruppierung von  $[N(PPh_2)_2]^-$

**Drei Stränge des Oligobipyridinliganden** werden zu einer Helix um drei oktaedrisch koordinierte  $Ni^{II}$ -Ionen gewunden, wobei jede Helix im Zentrum eines Hexagons aus sechs weiteren Helices platziert ist (Bild rechts). Die Kristalle dieser Verbindung enthalten unterschiedliche Mengen an links- und rechtsgängigen Helices.

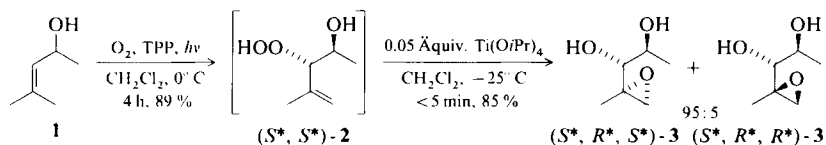


R. Krämer, J.-M. Lehn\*, A. De Cian,  
J. Fischer

*Angew. Chem.* **1993**, 105, **764**...767

Selbstorganisation, Struktur und spontane Racematspaltung eines aus Oligobipyridinliganden und  $Ni^{II}$ -Ionen gebildeten dreikernigen Tripelhelixkomplexes

In einem zweistufigen Eintopfverfahren lässt sich der Allylkohol **1** diastereoselektiv in die Epoxydiol(e) (*S\*,R\*,S\**)- und (*S\*,R\*,R\**)-**3** (*d.r.* = 95:5) überführen, indem einfach eine katalytische Menge  $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$  zu einer photooxygenierten Lösung des Allylkohols **1** gegeben und die Reaktion nach vollständiger Umsetzung des Hydroperoxids (*S\*,S\**)-**2**, das neben dem (*R\*,S\**)-Isomer vorliegt, abgebrochen wird. TPP = Tetraphenylporphyrin.

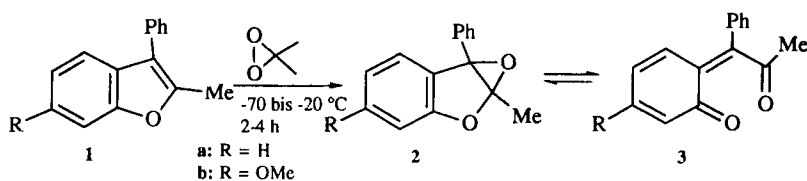


W. Adam\*, B. Nestler

*Angew. Chem.* **1993**, *105*, **767**...769

Titankatalysierte Epoxy-Hydroxylierung von Allylkoholen: Eine effiziente diastereoselektive Synthese von Epoxydiolen

Daß die Beobachtung der labilen Benzofuranepoxide bisher Schwierigkeiten bereitet hatte, verwundert angesichts der jetzt gefundenen reversiblen Valenzisomerisierung zwischen den Benzofuranepoxiden **2** und den Chinonmethiden **3** nicht mehr. **2/3** wurden durch Epoxidierung von **1** synthetisiert und zeigen eine vielfältige Folgechemie.

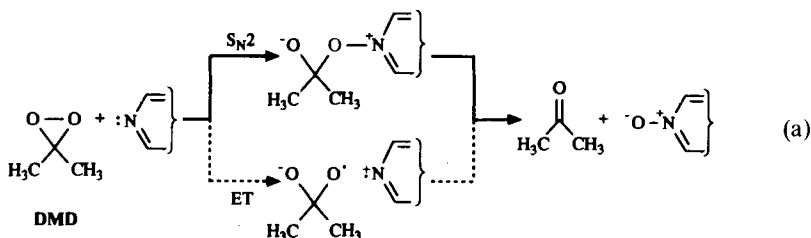


W. Adam\*, L. Hadjirapoglou, K. Peters, M. Sauter

*Angew. Chem.* **1993**, *105*, **769**...770

Epoxidation von 2-Methyl-3-phenylbenzofuranen mit Dimethyldioxiran: eine neuartige reversible Valenzisomerisierung zwischen Benzofuranepoxiden und Chinonmethiden, deren Umlagerungen, Methanolyse und Cycloadditionschemie

Die relativen Geschwindigkeitskonstanten der N-Oxidation von aromatischen Aminen mit Dimethyldioxiran (DMD) wurden mit denen der Methylierung der gleichen Verbindungen mit Methyljodid verglichen, wobei sich eine hervorragende Korrelation ( $r = 0.977$ ) für die  $\log k$ -Werte ergab. Die Korrelation mit den Ionisationspotentialen war wesentlich schlechter. Folglich findet die N-Oxidation mit DMD eher über einen  $\text{S}_{\text{N}}2$ -Mechanismus als über einen Elektronentransfer (ET) statt [Gl. (a)].



W. Adam\*, D. Golsch

*Angew. Chem.* **1993**, *105*, **771**...773

$\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion versus Elektronentransfer bei der Sauerstoffübertragung von Dimethyldioxiran auf Stickstoff-Heteroarene

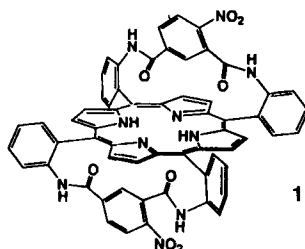
Aus Brom und Natriumazid konnte explosives  $\text{BrN}_3$  lösungsmittelfrei hergestellt und durch Elektronenbeugungsuntersuchungen in der Gasphase erstmals strukturell charakterisiert werden.  $\text{BrN}_3$  hat in Übereinstimmung mit ab-initio-Rechnungen *trans*-Konfiguration mit schwach gewinkelter  $\text{N}_3$ -Einheit und einem mit einer  $\text{sp}^2$ -Hybridisierung am Br-tragenden N-Atom übereinstimmenden Br-N-N-Winkel.

M. Hargittai\*, I. C. Tornieporth-Oetting\*, T. M. Klapötke\*, M. Kolonits, I. Hargittai\*

*Angew. Chem.* **1993**, *105*, **773**...774

Bromazid – Bestimmung der Molekülstruktur durch Elektronenbeugung in der Gasphase

Die für eine chirale Erkennung wichtige Dreipunktwechselwirkung ist mit den Zn-Komplexen der neuen Porphyrine vom Typ **1** möglich. Koordinative Bindung, Wasserstoffbrückenbindung und sterische Wechselwirkung tragen zur Ligand-Rezeptor-Bindung zwischen Aminosäureestern und Zn-Porphyrin bei.

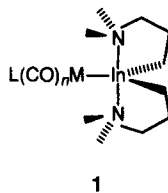


Y. Kuroda\*, Y. Kato, T. Higashioji, H. Ogoshi\*

*Angew. Chem.* **1993**, *105*, **774**...776

Neue chirale Porphyrine – Synthesen und molekulare Erkennung von Aminosäureestern

**Instabilität und Neigung zur Disproportionierung** von Organoerdmetall-d-Metall-Komplexen wurden durch Anpassung der Donor-/Acceptorereigenschaften der Metallzentren aufgehoben. Dem möglichen Einsatz dieser Stoffklasse in der Beschichtungstechnik und der Entwicklung ihrer Chemie steht jetzt nichts mehr im Wege. Eine Fülle mit **1** ( $M = \text{Fe}$ ,  $L = \text{Cp}$ ,  $n = 2$ ) verwandter, unzer setzt flüchtiger Alane, Gallane und Indane konnte hergestellt werden.

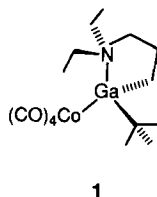


R. A. Fischer\*, J. Behm, T. Priermeier, W. Scherer

*Angew. Chem.* **1993**, *105*, **776**...778

Übergangsmetallsubstituierte flüchtige Alane, Gallane und Indane: Synthese und Struktur

**Die Gasphasenabscheidung binärer Materialien** aus Einkomponentenvorstufen ist vor allem dann vorteilhaft, wenn alle wesentlichen Faktoren für den Beschichtungsprozeß in die Molekülstruktur der Vorstufe eingearbeitet sind und so lediglich Druck und Temperatur als Regelparameter erhalten bleiben. Dieses Konzept wird an heterodinuclearen Komplexen wie **1** demonstriert, deren milde Pyrolyse intermetallische Filme ergibt, die für mikroelektronische Zwecke von Bedeutung sind.

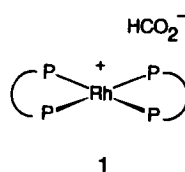


R. A. Fischer\*, W. Scherer, M. Kleine

*Angew. Chem.* **1993**, *105*, **778**...780

$\beta$ -CoGa- und  $\epsilon$ -NiIn-Filme aus metallorganischen Einkomponentenvorstufen: Ligandenkontrolle der Schichtzusammensetzung

**Die Insertion von  $\text{CO}_2$  in die Rh-H-Bindung** von neutralen Hydridokomplexen unter Bildung ionisch aufgebauter Komplexe vom Typ **1** scheint nun als Schlüsselschritt der Titelreaktion festzustehen – alle Zwischenstufen konnten isoliert oder spektroskopisch nachgewiesen werden. Der Einfluß der Phosphanliganden auf die Reaktivität dieser Modellkomplexe entspricht deren Einfluß auf die Aktivität der normalerweise verwendeten in-situ-Katalysatoren.



T. Burgemeister, F. Kastner, W. Leitner\*

*Angew. Chem.* **1993**, *105*, **781**...783

$[(\text{PP})_2\text{RhH}]^-$ - und  $[(\text{PP})_2\text{Rh}][\text{O}_2\text{CH}]^-$ -Komplexe als Modelle für die katalytisch aktiven Zwischenstufen der Rh-katalysierten Hydrierung von  $\text{CO}_2$  zu  $\text{HCOOH}$

**Ja, und zwar ohne auf sterische Effekte oder intermolekulare Wechselwirkungen zurückzugreifen**, lautet die Antwort auf die Titelfrage. Mit dem Amphiphil **1** können in Abhängigkeit von den Herstellungsbedingungen organisierte Systeme wie gestapelte Doppelschichten, Vesikel (Bild rechts), Kügelchen und lange Fasern gebildet werden. Wie der Vergleich mit dem Kohlenwasserstoff-Analogon von **1** zeigt, beruht dies lediglich auf hydrophoben Wechselwirkungen in der Tensidschicht.



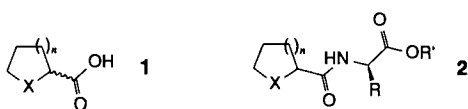
$\text{C}_8\text{F}_{17}\text{C}_2\text{H}_4\text{OP}(\text{O})_2\text{OC}_2\text{H}_4\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$  **1**

M.-P. Krafft, F. Giulieri, J. G. Riess\*

*Angew. Chem.* **1993**, *105*, **783**...785

Können einkettige perfluorierte Amphiphile allein Vesikel und andere organisierte supramolekulare Verbände bilden?

**Eine Racematspaltung durch Destillation** läßt sich – im Gegensatz zur klassischen Racematspaltung durch Kristallisation – leicht durchführen. Dazu werden im Falle der Carbonsäuren **1** ( $X = \text{O}$ ,  $\text{S}$  und  $n = 1$ ,  $2$ ) die diastereomeren Säureamide **2**, deren Vakuumsiedepunkte sich um bis zu 7 K unterscheiden, eingesetzt. So konnten beispielsweise beide Enantiomere von 2-Tetrahydrofurancarbonsäure **1a** ( $X = \text{O}$ ,  $n = 1$ ) über eine destillative Trennung der Diastereomere von **2a** ( $R = i\text{Pr}$ ,  $R' = \text{Me}$ ) in jeweils 99% optischer Reinheit erhalten werden.



E. Fritz-Langhals\*

*Angew. Chem.* **1993**, *105*, **785**...786

Destillative Diastereomerentrennung – ein neues Verfahren zur Darstellung von optisch aktiven heterocyclischen Carbonsäuren

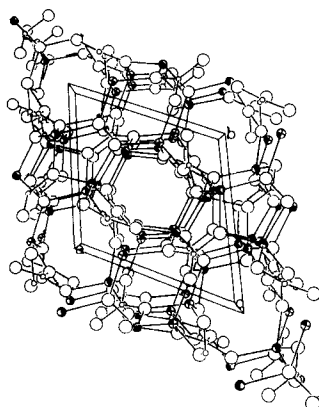
**sp<sup>3</sup>-Kohlenstoffatome sind die Bausteine** der hier vorgestellten hypothetischen Kohlenstoffmodifikationen, die durch den Ersatz der MO<sub>4/2</sub>-Baulemente von Zeolithen (M = Si, Al etc.) durch C erhalten wurden. Die sich vom Zeolith ZSM-39 und von Melanophlogit ableitenden Modifikationen sind, wie die Berechnungen ergaben, nach Graphit und Diamant die stabilsten Kohlenstoffallotrope. Ihre C-Gerüste sind aus flächenverknüpften, Fulleren-artigen C<sub>20</sub>-, C<sub>24</sub>- und C<sub>28</sub>-Käfigen aufgebaut und können daher als Produkte einer Fulleren-Polymerisation betrachtet werden.

R. Nesper\*, K. Vogel, P. E. Blöchl\*

*Angew. Chem.* **1993**, *105*, **786**...788

Hypothetische Kohlenstoffmodifikationen mit Zeolith-analogen Strukturen

**Aus eckenverknüpften ZnO<sub>4</sub>-Tetraedern und BO<sub>3</sub>-Dreiecken**, die ein Netzwerk aus Kanälen und Hohlräumen bilden, ist Zn<sub>4</sub>O(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> aufgebaut, ein weiteres Molekularsieb, das nicht zur Klasse der Alumosilicate gehört. Die ab-initio-Strukturbestimmung dieser Verbindung gelang mit Röntgen-Pulverdaten; das Strukturbild rechts zeigt einen Blick entlang [100].

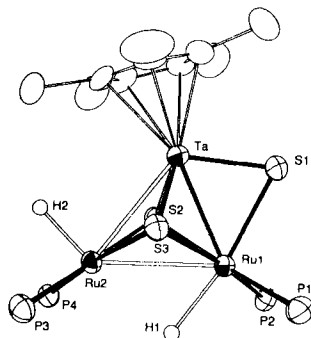


W. T. A. Harrison\*, T. E. Gier, G. D. Stucky

*Angew. Chem.* **1993**, *105*, **788**...790

Synthese und ab-initio-Strukturbestimmung von Zn<sub>4</sub>O(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, einem mikroporösen Zinkborat aus „kondensierten“ Dreiring- und Fünfring-Baueinheiten

**Unsymmetrisch an die Cp\*TaS<sub>3</sub>-Einheit** koordinieren zwei Ru(H)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Komplexfragmente in der zweiten Titelverbindung (Bild rechts ohne Ph-Substituenten). Ru1 ist über drei, Ru2 über zwei Sulfidoliganden an Ta gebunden; die Ru1-Ta-Bindung ist somit kürzer.

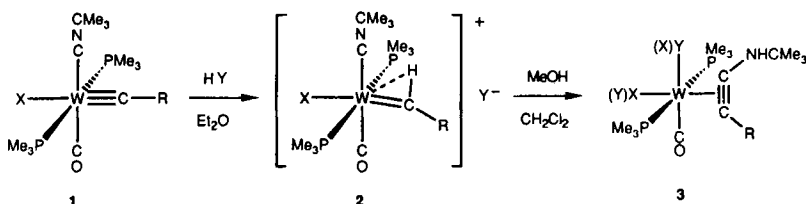


K. Tatsumi\*, H. Kawaguchi, Y. Inoue, A. Nakamura, R. E. Cramer\*, J. A. Golen

*Angew. Chem.* **1993**, *105*, **791**...793

[Cp\*TaS<sub>3</sub>{Rh(cod)}<sub>2</sub>] und [Cp\*TaS<sub>3</sub>{RuH(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>] – eine neue Klasse von TaM<sub>2</sub>-Heterometallclustern

**Am koordinierenden C-Atom des Alkylidineliganden** werden die Wolframkomplexe **1** zu den Salzen **2** protoniert. Diese können anschließend durch CH<sub>3</sub>OH-katalysierte Kupplung des Isocyanid- mit dem Alkylidineliganden in die Aminoacylenkomplexe **3** überführt werden. N-protonierte Isomere treten als direkte Vorstufen bei der Kupplung auf. R, X und Y beispielsweise Ph, Cl<sup>-</sup> bzw. CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

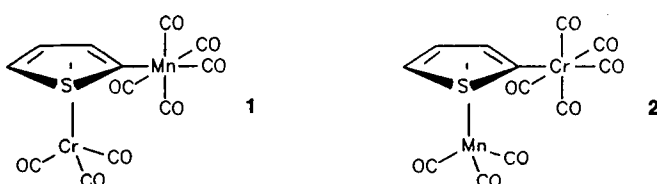


C. M. Bastos, N. Daubenspeck, A. Mayr\*

*Angew. Chem.* **1993**, *105*, **793**...795

Untersuchungen zur Struktur und Kinetik von Zwischenstufen in Protonen-induzierten Kupplungen von Alkylidin- und Isocyanidliganden

**Der irreversible formale Austausch der Metallatome in Zweikernkomplexen** wurde erstmals beobachtet: Komplex **1** lagert in polaren Solventien zum thermodynamisch stabileren Komplex **2** um.



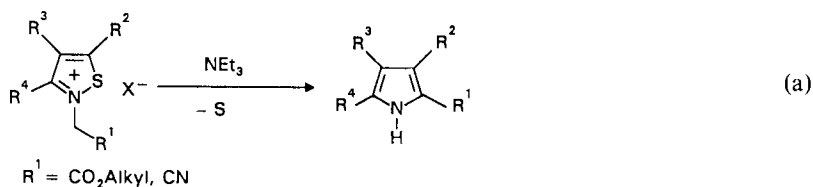
T. A. Waldbach, P. H. van Rooyen, S. Lotz\*

*Angew. Chem.* **1993**, *105*, **795**...797

(η<sup>1</sup>-tp-Mn, η<sup>5</sup>-tp-Cr) → (η<sup>1</sup>-tp-Cr, η<sup>5</sup>-tp-Mn)-Umlagerung eines Thiophen(tp)komplexes durch Dimetallaktivierung, eine neuartige Metallaustauschreaktion



**Die Umlagerung einer N-ständigen aciden Methylengruppe** aus einer exocyclischen in eine endocyclische Position unter gleichzeitiger Entschwefelung ermöglicht eine sehr effiziente Synthese von Pyrrol-2-carbonsäurederivaten [Gl. (a)], die im Hinblick auf die Entwicklung neuer antikonvulsivischer sowie analgetischer und antiinflammatorischer Substanzen von Interesse sind. Es zeichnet sich schon ab, daß dieses neuartige Ringtransformationsprinzip allgemeiner anwendbar ist.  $R^2 = \text{Aryl, NRR}', \text{SR}; R^3 = \text{Aryl, H}; R^4 = \text{Ph, Me, H}$ .



A. Rolfs, J. Liebscher\*

*Angew. Chem.* **1993**, *105*, **797**...799

Eine neuartige Synthese von Pyrrol-2-carbonsäurederivaten durch Ringtransformation von 1,2-Thiazoliumsalzen unter Schwefelextirpation

\* Korrespondenzautor

## Bücher

### Biochemie

D. Voet, J. G. Voet

H. Sies

*Angew. Chem.* **1993**, *105*, **799**

### Chemistry of the Solid-Water Interface. Processes at the Mineral-Water and Particle-Water Interface in Natural Systems

W. Stumm

F. H. Frimmel

*Angew. Chem.* **1993**, *105*, **800**

### Cytochromes. Evolutionary, Structural and Physicochemical Aspects

G. R. Moore, G. W. Pettigrew

B. Kadenbach

*Angew. Chem.* **1993**, *105*, **800**

### Adsorption of Molecules at Metal Electrodes

J. Lipkowski, P. N. Ross

F. Beck

*Angew. Chem.* **1993**, *105*, **801**

### Reaction Mechanisms of Inorganic and Organometallic Systems

R. B. Jordan

R. van Eldik

*Angew. Chem.* **1993**, *105*, **801**

### Transition Metal Hydrides

A. Dedieu

J. Okuda

*Angew. Chem.* **1993**, *105*, **802**

### Microbial Degradation of Natural Products

G. Winkelmann

B. Hauer

*Angew. Chem.* **1993**, *105*, **802**

### Autorenregister und Konkordanz A-150

### Neue Geräte und Chemikalien A-151

### Bezugsquellen A-163

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.

### Die neue Postleitzahl

Ab 1. Juli 1993 gelten in der Bundesrepublik Deutschland neue Postleitzahlen. Bitte senden Sie dann alles, was von der Deutschen Bundespost zugestellt wird (außer Pakete), ausschließlich an folgende Anschrift:

VCH/Redaktion Angewandte Chemie  
Postfach 10 11 61  
69451 Weinheim

Für Besuche, Kurierdienste und Pakete gilt folgende Anschrift:

VCH/Redaktion Angewandte Chemie  
Pappelallee 3  
69469 Weinheim