

ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

105 (1993) 10

Das Titelbild zeigt die dreidimensionale rasterkraftmikroskopische Abbildung der Superspiralisierung (supercoiling) eines pBR322-DNA-Moleküls; die Höheninformation ergibt sich aus den Violettabstufungen (je heller, desto höher). Die beiden Windungen der DNA-Kette um die Achse der Superhelix sowie die Rechtshändigkeit der Superspiralisierung sind gut zu erkennen. Zwar sind rasterkraftmikroskopische Aufnahmen von superspiralierter und entspannter DNA heute schon fast Routine, doch war die jetzt erreichte dreidimensionale Auflösung der Bilder bisher nicht möglich. Die Rasterkraftmikroskopie sollte auch die Abbildung der dreidimensionalen Struktur anderer Polymere als DNA ermöglichen. Mehr über die Möglichkeiten und Probleme der Technik berichten B. Samori et al. auf S. 1482 ff. – Daß doppelhelicale Strukturen nicht nur in der Biochemie, sondern auch in der Komplexchemie eine Rolle spielen, demonstrieren die Zuschriften von A. F. Williams et al. und E. C. Constable et al. auf S. 1483 bzw. 1486.



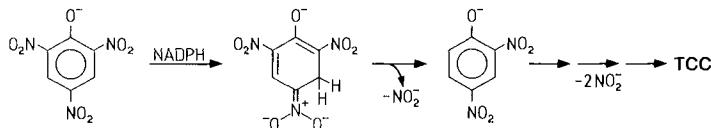
Aufsätze

Das natürliche Abbaupotential von Bakterien für synthetische Verbindungen ist größer als häufig angenommen – es erstreckt sich sogar auf Heteroarene, chlorierte Arene und, wie unten gezeigt, auf hochtoxische Nitrophenole. Zu schwer oder zu gar nicht mehr abbaubaren Fremdstoffen werden diese Verbindungen erst durch die Häufung von Substituenten am aromatischen Ring oder durch ganz bestimmte Substitutionsmuster; hier kann aber eine Lenkung des Abbauprozesses oder die Kooperation mehrerer Bakterienarten zum Erfolg führen. Als Ultima ratio schließlich verbleibt die Konstruktion hybrider Stoffwechselwege durch Gentransfer. TCC = Tricarbonsäurecyclus.

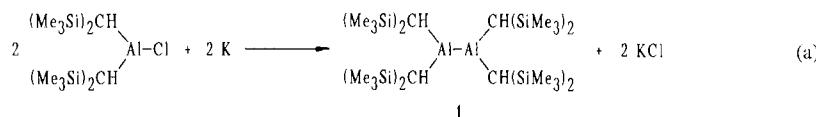
G. Gottschalk*, H.-J. Knackmuss

Angew. Chem. 1993, 105, 1437...1448

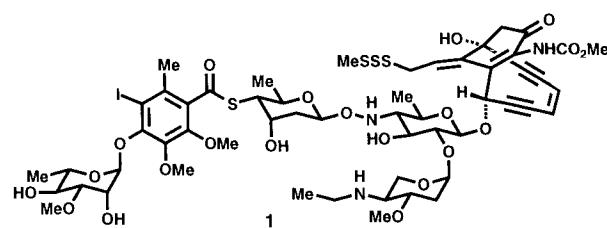
Bakterien und der Abbau von Chemikalien: Natürliches und durch Kombination oder Konstruktion Erreichbares



Bei Trialkylaluminiumverbindungen und elementarem Aluminium endeten lange Zeit alle Versuche, elementorganische Verbindungen mit Al in der Oxidationsstufe II und einer Al-Al-Bindung zu synthetisieren. Mit der Synthese von **1** [Gl. (a)], der ersten Verbindung dieses Typs, die vollständig charakterisiert werden konnte, sowie weiterer Tetraalkyldielementverbindungen R_2E-ER_2 ($E = Al, Ga, In$) können nun die chemischen Eigenschaften dieser Verbindungsklasse und speziell die Reaktivität der Metall-Metall-Bindung eingehend untersucht werden.



Nicht aus Kohle und Kalk, aber doch aus einfachen Vorstufen gelang in enorm kurzer Zeit die Totalsynthese von Calicheamicin γ_1^1 **1**, dessen äußerst komplizierte Struktur erst 1987/1988 endgültig aufgeklärt worden war. Für Naturstoff-Synthetiker war die Verbindung eine Herausforderung wie vorher vielleicht nur Vitamin B_{12} und Palytoxin; deshalb wundert es nicht, daß sich mehrere Arbeitsgruppen ein Rennen lieferten, das an Dramatik (für Chemiker) nichts zu wünschen übrig ließ. Apropos Kohle und Kalk, das griechische Wort Chaliche ($\chi\alpha\lambda\iota\zeta$) bedeutet „Kieselstein aus Kalk“ – auch darüber mehr in diesem sehr persönlichen Rückblick.



Highlights

Die Untersuchung organischer Multispinsysteme – mit dem Triplettzustand als Anfangsglied – hat zum Verständnis der chemischen Bindung und bei der Überprüfung quantenmechanischer Modellvorstellungen wesentliche Beiträge geleistet. Aus Art und Stärke der Wechselwirkung zwischen den ungepaarten Elektronen in Triplettgrundzuständen sind strukturchemische Informationen zugänglich; in der Photochemie spielen Triplettanregungszustände in mechanistischer und in präparativer Hinsicht eine wichtige Rolle. Neben den Triplettzuständen finden Spinzustände höherer Multiplizität, also Moleküle mit mehr als zwei ungepaarten Elektronen, zunehmendes Interesse. Ein Weg zu superparamagnetischen organischen Molekülen konnte durch die Synthese eines verzweigten Nonacarbens mit 18 ungepaarten Elektronen ($S = 9$ -Zustand) aufgezeigt werden.

Durch Festkörpersynthese unter Mikrowellenbestrahlung läßt sich „faszinierend einfach“ CuInS_2 aus den Elementen kristallin herstellen. Das Produkt hat zwar keine „Halbleiterqualität“ und kann deshalb nicht direkt für Solarzellen verwendet werden, die Herstellungsmethode, die in der Lösungs- und Molekülchemie schon länger etabliert ist, dürfte aber rasch auch in der Festkörperchemie größere Verbreitung finden.

W. Uhl*

Angew. Chem. **1993**, *105*, 1449...1461

Elementorganische Verbindungen mit Al-Al-, Ga-Ga- und In-In-Bindung

K. C. Nicolaou*

Angew. Chem. **1993**, *105*, 1462...1471

Der Kampf um Calicheamicin γ_1^1

H. Kurreck*

Angew. Chem. **1993**, *105*, 1472...1474

Triplettzustände in der Organischen Chemie

R. Kniep*

Angew. Chem. **1993**, *105*, 1474...1475

Schnelle Festkörperchemie: Reaktionen unter Einwirkung von Mikrowellen

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 (rates for 1994 in parentheses): US\$ 675.00 (840.00)/725.00 (895.00) (air mail) including postage and handling charges. Rate for individuals whose institution already subscribes, who are retired or self-employed consultants: \$ 165.00 (160.00)/190.00 (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.

„Next to nothing is known about how fullerenes actually grow and form“. Dieser Satz wurde erst im Frühjahr publiziert, doch wenig später brachte eine Reihe von Arbeiten von Bowers et al. viel Licht in dieses Dunkel. Danach entstehen bei der Graphitverdampfung über einzelne C-Atome primär C_n^+ -Cluster, die als lineare ($C_5^+ - C_{10}^+$), monocyclische ($C_7^+ - C_{28}^+$) und planar-bicyclische Kationen (C_{21}^+ bis ca. C_{50}^+) vorliegen; ab C_{30}^+ gibt es auch Fullerenen. Die wichtigste neue Erkenntnis ist nun, daß die mono- und bicyclischen C_n^+ -Spezies bei weiterer Energiezufuhr direkt zu Fullerenen isomerisieren; zur „Abkühlung“ der „heißen“ Fullerenen werden C_1^- , C_2^- oder C_3^- -Bausteine abgespalten.

H. Schwarz*

Angew. Chem. 1993, 105, 1475...1478

Mechanismus der Fullerene-Entstehung

Mit Hilfe der reversen Genetik konnte vor einigen Monaten aus einer 500 000 Basenpaare langen Sequenz vom kurzen Arm des Chromosoms 4 das Gen identifiziert werden, dessen Veränderung die Huntington'sche Chorea, auch Veitstanz genannt, auslöst. Diese seltene Erbkrankheit bricht meist zwischen dem 35. und 50. Lebensjahr aus, manifestiert sich in motorischen und neurologischen Störungen und führt nach wenigen Jahren unweigerlich zum Tode. Die genetische Ursache scheinen Repetitionen eines bestimmten Basentriplets zu sein; je größer ihre Zahl, um so früher bricht die Krankheit aus. Wie man dieser „molekularen Krankheit“ auf die Spur kam, wird verständlich geschildert.

E.-L. Winnacker*

Angew. Chem. 1993, 105, 1479...1481

Die Lösung des Sherman-Paradoxons oder die erfolgreiche Suche nach dem Huntington-Gen

Zuschriften

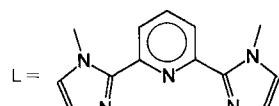
Bisher konnte nur die planare Projektion der molekularen Gestalt superspiralierter zirkulärer DNA-Moleküle durch Rasterkraftmikroskopie (Scanning Force Microscopy, SFM) abgebildet werden. Jetzt gelang die *dreidimensionale* Abbildung eines superspiralisierten pBR322-DNA-Moleküls, aus der sich die Chiralität und die Windungszahl direkt „ablesen“ lassen. Lokale Veränderungen der Superspiralisierung von einzelnen DNA-Molekülen direkt zu verfolgen, ist für unser Verständnis biologischer Prozesse, z.B. der DNA-Transkription, von Bedeutung.

B. Samori*, C. Nigro, V. Armentano, S. Cimieri, G. Zuccheri, C. Quagliariello

Angew. Chem. 1993, 105, 1482...1483

Dreidimensionale Abbildung der DNA-Superspiralisierung durch Rasterkraftmikroskopie

Nicht intra-, sondern intermolekulare Stapelwechselwirkungen zwischen Imidazolringen führen dazu, daß der zweikernige Cu^+ -Komplex $[Cu_2L_2]^{2+}$ im Festkörper zu einem doppelhelicalen Polymer (Bild rechts) aggregiert. Nachdem in den letzten Jahren eine Reihe niedermolekularer doppelhelicaler Komplexe bekannt geworden war, liegt mit $[Cu_2L_2]^{2+}$ der erste polymere Komplex dieser Art vor.

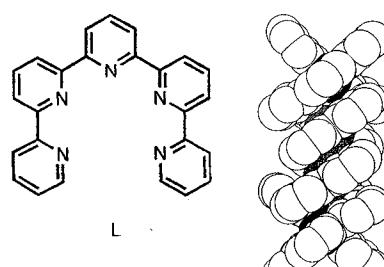


R. F. Carina, G. Bernardinelli, A. F. Williams*

Angew. Chem. 1993, 105, 1483...1485

Die Struktur eines eindimensional unendlichen doppelhelicalen Kupfer(i)-Komplexes

Die Kopf-Kopf-Zusammenfassung zweier $[CoAgL_2]^{3+}$ -Einheiten im Festkörper ergibt einen Vierkernkomplex (Bild rechts), der *nicht* durch Ag-Ag-, sondern durch Stapelwechselwirkungen zwischen Pyridinringen zusammengehalten wird. Diese und die vorhergehende Zuschrift zeigen: Die supramolekulare Komplexchemie blüht.

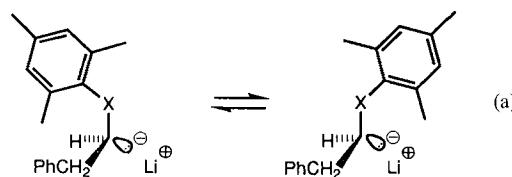


E. C. Constable*, A. J. Edwards, P. R. Raithby, J. V. Walker

Angew. Chem. 1993, 105, 1486...1487

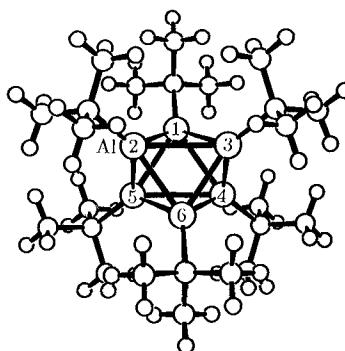
Der erste strukturell charakterisierte heterodinucleare Doppelhelicat-Komplex

Neue Möglichkeiten, die Konfigurationsstabilität von α -heteroatomsubstituierten Alkyllithium-Verbindungen zu erhöhen, ergeben sich aus dem unerwarteten Befund, daß *ortho*-ständige Methylgruppen die Racemisierungsgeschwindigkeit von α -Arylselenoalkyllithium-Verbindungen beeinflussen. Danach kann, wie in Gleichung (a) angedeutet, die C–X-Rotation (X = Se) der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei der Racemisierung α -heteroatomsubstituierter Alkyllithium-Verbindungen sein.



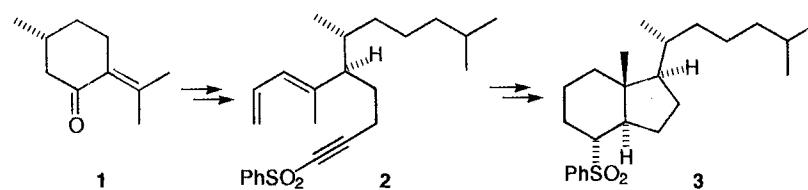
Was beeinflußt die Konfigurationsstabilität chiraler Organolithium-Reagentien? Mehrfach wurde vorgeschlagen, daß Ionenpaartrennungen bei Alkyllithium-Verbindungen für die Konfigurationsumkehr besonders wichtig sind. NMR-Studien an **1** und **2** ergaben jetzt aber, daß die Konfigurationsstabilität des getrennten Ionenpaares größer als die des Kontaktionenpaares ist.

Ein Aluminiumpolyeder mit sechs gleichwertigen Al-Atomen liegt laut ESR-Spektrum im Radikalanion $[\text{Al}t\text{Bu}]_6^-$ vor. Nach ab-initio-Rechnungen hat das Al-Gerüst eine verzerrt oktaedrische Struktur mit D_{3d} -Symmetrie (Bild rechts).



Ausschließlich Fe^+ ist in der Lage, die Aktivierung von molekularem Sauerstoff mit der von C–H- und C–C-Bindungen des Olefins zu koppeln, wenn die Komplexe $[\text{M}(\text{C}_2\text{H}_4)]^+$ der Übergangsmetalle M = Sc–Zn unter Einzelstoßbedingungen in der Gasphase mit O_2 zur Reaktion gebracht werden. Dieses einzigartige Verhalten entspricht in gewisser Hinsicht der dominierenden Rolle von eisenhaltigen Komplexen in vielen bedeutsamen Reaktionen chemischer und biologischer Systeme.

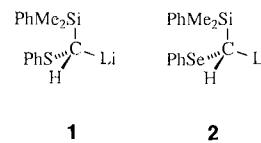
Die Wirksamkeit von höher oxidierten Derivaten von Vitamin D₃ bei der Krebs- und Psoriasis-Behandlung macht sie derzeit zu attraktiven Synthesenzielen. Jetzt wurde der Vitamin-D₃-Baustein **3** aus (+)-(R)-Pulegon **1** enantiospezifisch synthetisiert. Ein Schlüsselschritt der Reaktionsfolge ist die intramolekulare Cycloaddition von **2**.



T. Ruhland, R. Dress, R. W. Hoffmann*

Angew. Chem. 1993, 105, 1487...1489

Rotation um die C–Se-Bindung als geschwindigkeitsbestimmender Schritt bei der Racemisierung α -Seleno-substituierter Alkyllithium-Verbindungen



H. J. Reich*, R. R. Dykstra

Angew. Chem. 1993, 105, 1489...1491

Auswirkungen von Ionenpaartrennungen auf Inversion und Rotation von schwefel-, selen- und siliciumstabilisierten Organolithium-Reagentien

C. Dohmeier, M. Mocker,
H. Schnöckel*, A. Lötz, U. Schneider,
R. Ahlrichs*

Angew. Chem. 1993, 105, 1491...1493

$[\text{Al}t\text{Bu}]_6^-$: ESR-spektroskopischer Nachweis und ab-initio-Rechnungen

D. Schröder, H. Schwarz*

Angew. Chem. 1993, 105, 1493...1495

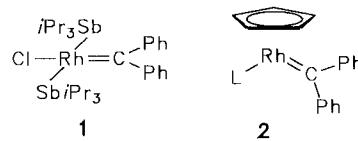
Gekoppelte Aktivierung von molekularem Sauerstoff sowie von C–H- und C–C-Bindungen in Gasphasenreaktionen von O_2 mit $[\text{M}(\text{C}_2\text{H}_4)]^+$ (M = Sc–Zn)

M. C. Clasby, D. Craig*, A. Marsh

Angew. Chem. 1993, 105, 1495...1497

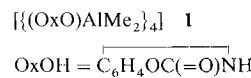
Vitamin-D₃-Synthesestudien: enantioselektive Synthese des CD-Ring-Fragmentes von Vitamin D₃

Daß Verbindungen mit homologen Liganden – hier PiPr_3 und $\text{Sb}i\text{Pr}_3$ – nicht immer analog reagieren, unterstreicht die Synthese der ersten nicht heteroatomstabilisierten Carbenrhodium(I)-Komplexe. Ausgehend von der strukturell charakterisierten Verbindung $\text{trans-}[\text{RhCl}(\text{CPh}_2)(\text{Sb}i\text{Pr}_3)_2]$ **1** eröffnet sich eine vielschichtige Folgechemie: Durch Ligandenaustausch gelingt die Herstellung von **2** ($\text{L} = \text{Sb}i\text{Pr}_3, \text{CO}, \text{CN}t\text{Bu}$) und **3**; durch Verknüpfung des Carbenliganden mit CO erhält man Diphenylketen.



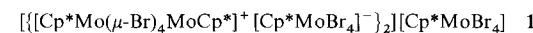
Zwei unabhängige isomere Moleküle in einem Kristall, das war das überraschende Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse von **1**. Beide Moleküle können als Repräsentanten von Übergangszuständen der $\eta^2 \rightleftharpoons \eta^2$ -Reorientierung, die für Ni^0 -Arenkomplexe bekannt ist, verstanden werden.

Die ungewöhnliche Ringgröße des Tetramers 1 basiert auf der unterschiedlichen Atomabfolge der koordinierenden $[\text{N} \cdots \text{C} \cdots \text{O}]^-$ -Einheiten im 16gliedrigen Makrocyclus: Bei dieser Anordnung werden die Ringkomponenten der Liganden ausgegrenzt, und deren flache aromatische Einheiten ordnen sich paarweise parallel an (Bild rechts). **1** bildet sich aus Me_3Al und OxOH in Toluol.



Trotz unterschiedlicher Molekülstruktur und unterschiedlicher Redoxpotentiale ähneln sich die elektronischen Eigenschaften des Oxoferryl-Radikalkations von **1** ($\text{M} = \text{Fe}^{\text{IV}}\text{O}$ anstelle von $\text{M} = \text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}$, erhalten durch Oxidation von **1** mit *m*-Chlorperbenzoësäure), das aufgrund seiner peripheren Chlorsubstituenten sattelförmig verzerrt ist, und die des entsprechenden Radikalkations des unsubstituierten, „ebenen“ Porphyrins. Diese Befunde helfen, die unterschiedliche Chemo- und Regioselektivität halogenierter und halogenfreier Eisenporphyrine bei der katalytischen Hydroxylierung von Alkanen zu verstehen. $\text{R} = 2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$.

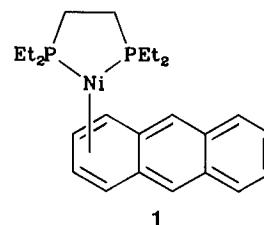
Ein Mo^{IV} -Anion, einen neutralen Mo^{V} -Komplex und ein gemischtvalentes $\text{Mo}^{\text{III}}/\text{Mo}^{\text{IV}}$ -Kation im selben Kristall enthält die Titelverbindung **1**, die durch Umsetzung von $[(\text{Cp}^*\text{MoBr}_2)_2]$ mit Brom in Benzol hergestellt werden kann. Die Koexistenz von Mo-Zentren in drei Oxidationszuständen und die Bildung von **1** kann mit den besonderen Redoxeigenschaften der einzelnen Komponenten des Systems $\text{Cp}^*\text{MoBr}/\text{Br}_2$ erklärt werden. Das Bild rechts zeigt das Anion $[\text{Cp}^*\text{MoBr}_4]^-$ in **1**. $\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$.



P. Schwab, N. Mahr, J. Wolf, H. Werner*

Angew. Chem. **1993**, *105*, 1498...1500

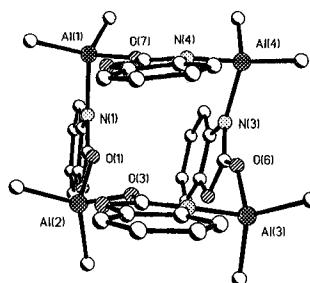
Carbenrhodium-Komplexe mit Diaryl- und Alkyl(aryl)carbenen als Liganden: Das fehlende Glied in der Reihe der Doppelbindungssysteme $\text{trans-}[\text{RhCl}\{=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Ph})_2\}(\text{L})_2]$, $n = 0, 1$ und 2



R. Boese*, A. Stanger*, P. Stellberg, A. Shazar

Angew. Chem. **1993**, *105*, 1500...1502

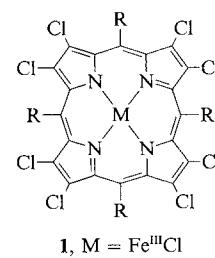
Ein Nickel-Anthracen-Komplex, der in einem Kristall η^3 - und η^4 -koordiniert vorliegt



C. M. Bird, C. Breheny, M. G. Davidson, A. J. Edwards, S. C. Llewellyn, P. R. Raithby, R. Snaith*

Angew. Chem. **1993**, *105*, 1502...1503

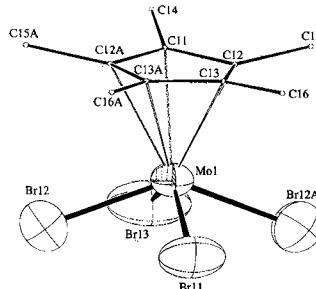
Synthese und Struktur eines sechzehngliedrigen $(\text{AlNCO})_4$ -Rings



P. Ochsenbein, D. Mandon, J. Fischer, R. Weiss*, R. Austin, K. Jayaraj, A. Gold*, J. Terner*, E. Bill, M. Müther, A. X. Trautwein*

Angew. Chem. **1993**, *105*, 1504...1505

Daß Oxoferryl- π -Radikalkation von *meso*-Tetramesitylporphyrin mit achtfach in β -Stellung chlorierten Pyrroleinheiten: elektronische und strukturelle Eigenschaften

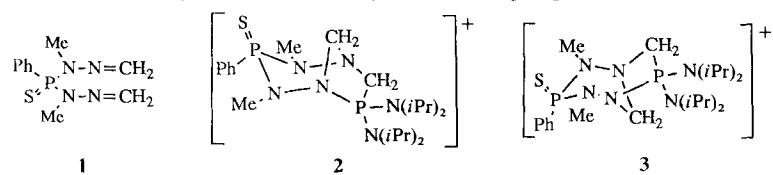


J. U. Desai, J. C. Gordon, H.-B. Kraatz, B. E. Owens-Waltermire, R. Poli*, A. L. Rheingold

Angew. Chem. **1993**, *105*, 1506...1508

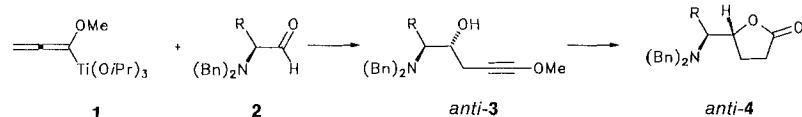
Redoxverhalten von $\text{Cp}^*\text{MoBr}/\text{Br}_2$ -Systemen: Die ungewöhnliche Struktur von $[(\text{Cp}^*\text{Mo}_2\text{Br}_4)_2(\text{Cp}^*\text{MoBr}_4)_3]$, einer Verbindung, die Mo^{III} , Mo^{IV} und Mo^{V} enthält

Unverändert nach mehreren Tagen an Luft und einigen Monaten unter H₂O-freiem Argon – so stabil ist das Hydrazon **1** im Gegensatz zu Methylenaminen R–N=CH₂, die schnell di-, tri- oder polymerisieren. **1** reagiert mit (iPr₂N)₂P⁺CF₃SO₃⁻ wie ein Imin, nicht wie ein Hydrazon, und liefert die kationischen Heterocyclen **2** und **3** (Gegenion ist CF₃SO₃⁻).

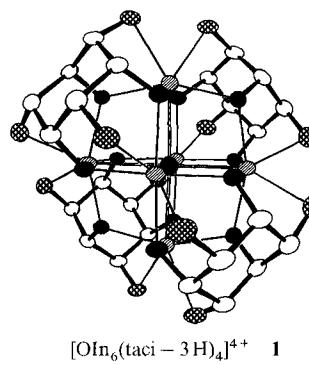


Kein einfaches ternäres Oxid, sondern ein komplexes Oxocarbonat ist „BaCuO₂“, ein häufiger Bestandteil supraleitender Oxocuprate. Die vollständige Strukturaufklärung durch kombinierten Einsatz von Röntgen- und Neutronenbeugung an einer pulverförmigen Probe von „BaCuO₂“ ergab eine statistisch fehlgeordnete Carbonatgruppe im Zentrum der Struktur und die im Titel angegebene Zusammensetzung des vermeintlichen Oxi

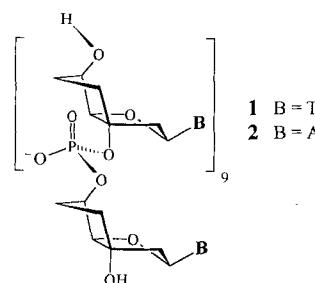
Der vielseitige Synthesebaustein Methoxyallen zeigt sich hier von einer neuen Seite: Das aus ihm erhältliche Titanderivat **1** reagiert mit Aldehyden unter Allenylumkehr in γ -Position. So entstehen mit α -*N,N*-Dibenzylaminoaldehyden **2** in hoher *anti*-Selektivität die Methoxyalkine *anti*-**3**, die als aktivierte Carbonsäurederivate z.B. durch Hydrolyse in die Homostatinlactone *anti*-**4** überführt werden können. R = CH₃, CH₂Ph, CH₂CHMe₂.



Bisher bei Hauptgruppenelementen unbekannt war das Strukturelement M_6O_{13} , das nun im Kation 1, taci = 1,3,5-Triamino-1,3,5-tridesoxyinosit, gefunden wurde. Bei dem In_6O_{13} -Kern mit μ_6 -Oxozentrum und angenäherter O_h -Symmetrie wird die OIn_6 -Einheit nach außen durch die sechsfach koordinierenden (taci – 3 H)-Liganden vollständig abgeschirmt, was die überraschende Stabilität von 1 gegen weitere Hydrolyse erklärt.



Eine geringere Entropieänderung bei der Duplexierung und eine höhere Bereitschaft zur Triplexbildung mit komplementärer natürlicher DNA sowie höhere Resistenz gegenüber Phosphodiesterasen sind die Hauptcharakteristika der neuartigen DNA-Analoga 1 und 2. Das Konzept der Reduktion der Paarungsentropie durch Verringerung der konformativen Flexibilität eines Oligonucleotid-Einzelstranges (Präorganisation) könnte in der „Antisense“-Forschung von Nutzen sein.



Maximale Empfindlichkeit und ausgezeichnete Unterdrückung des Wassersignals wird in 3D-Triple-resonance-NMR-Experimenten durch Erzeugung eines heteronuklearen Gradientenechos in phasenmodulierenden Pulssequenzen erzielt. Die Anwendung dieses Prinzips wird am Beispiel eines HNCO-Experiments demonstriert, bei dem ein Komplex aus einem vollständig mit ^{13}C / ^{15}N markierten Protein (Calmodulin) und einem Peptid (C20W) untersucht wurde.

C. Galliot, A.-M. Caminade, F. Dahan,
J. P. Majoral*

Angew. Chem. 1993, 105, 1508...1510

Synthese, Struktur und Reaktivität stabiler PN-Heterocyclen mit zwei und sechs Methylenamin-Einheiten: $[\text{H}_2\text{C}=\text{N}-\text{N}-(\text{Me})_2\text{P}(\text{S})(\text{Ph})]$ und $[\text{H}_2\text{C}=\text{N}-\text{N}(\text{Me})_6\text{P}_3\text{N}_3$

M. A. G. Aranda*, J. P. Attfield

Angew. Chem. 1993, 105, 1511...1513

$\text{Ba}_{44}\text{Cu}_{48}(\text{CO}_3)_6\text{O}_{87.9}$: Strukturbestimmung von „ BaCuO_2 “ durch kombinierte Röntgen- und Neutronenbeugungsuntersuchungen an Pulvern

S. Hormuth, H.-U. Reißig*, D. Dorsch*

Angew. Chem. 1993, 105, 1513...1514

Titaniertes Methoxyallen als neuartiges Homoaldoläquivalent in diastereoselekti- ven Additionen an chirale Aminoalde- hyde

K. Hegetschweiler*, M. Ghisletta,
T. F. Fässler, R. Nesper

Angew. Chem. 1993, 105, 1514–1516

Durch Hydrolyse zu einem Komplex mit einer zentralen, oktaedrischen (μ_6 -O)In₆-Einheit

M. Tarköy, C. Leumann*

Angew. Chem. 1993, 105, 1516 ... 1518

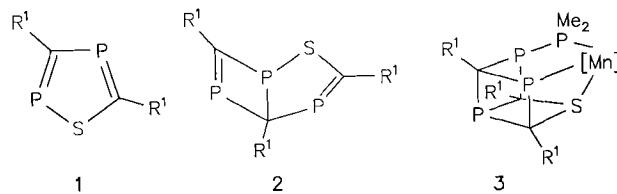
Synthese und Paarungseigenschaften von Decanucleotiden aus (3'*S*,5'*R*)-2'-Desoxy-3',5'-ethano- β -D-ribofuranosyladenin und -thymin

J. Schleucher, M. Sattler, C. Griesinger*

Angew. Chem. 1993, 105, 1518–1521

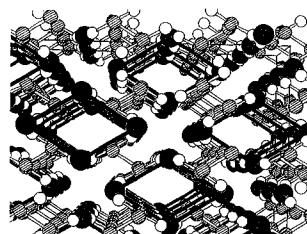
Kohärenzselektion durch Gradienten ohne Empfindlichkeitsverlust; Anwendung auf 3D-HNCO-Experimente

Durch **P=S-Spaltung** einer η^2 an $\text{Mn}(\text{CO})_4$ gebundenen $\text{R}_2\text{P}=\text{S}$ -Funktion ($\text{R} = \text{Cyclohexyl}$) mit $\text{R}'\text{C}\equiv\text{P}$ und nachfolgende [2 + 2]-Cycloaddition mit $\text{R}'\text{C}\equiv\text{P}$ entsteht das Thiadiphosphol **1**. Bei der schrittweisen Reduzierung des sterischen Anspruchs von R ($\text{R} = \text{Ph, Me}$) bilden sich auch der Bicyclus **2** und der Pentacyclus **3**. $[\text{Mn}] = \text{Mn}(\text{CO})_3$, $\text{R}' = t\text{Bu}$.

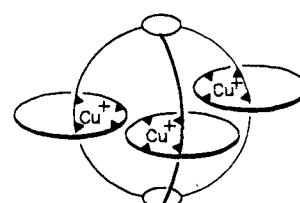


Ungewöhnliche $\text{p}K_{\text{a}}$ -Werte von Aminosäuren in den aktiven Zentren von Proteinen spielen für deren Funktion eine große Rolle. Hier wird eine neue Erklärung für diese $\text{p}K_{\text{a}}$ -Verschiebungen vorgestellt, die nicht in erster Linie elektrostatische, sondern vor allem hydrophobe Wechselwirkungen als Ursache sieht. Dazu wurden die $\text{p}K_{\text{a}}$ -Werte einer Reihe von Asparaginsäure-haltigen Polypentapeptiden titrimetrisch bestimmt und mit dem Asp-Gehalt korreliert.

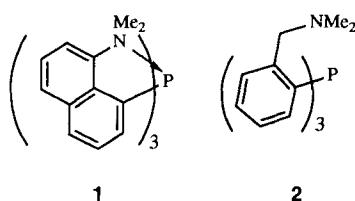
Aus **Silbernitrat und Bernsteinsäure** bilden sich blaßgelbe Prismen von Succinatodisilber(I) **1**. Die Struktur von **1** (rechts) besteht aus Ag_4 -Clustern, die parallel zur *ac*-Ebene angeordnet sind, wobei jede Ag_4 -Einheit mit vier weiteren Clustern über Succinatbrücken verbunden ist.



Maximal drei Cu^+ -Ionen und drei Catenaneringe (schematische Darstellung rechts) enthalten die ersten Multiringcatenane, die nicht auf Makromonocyclen, sondern -bicyclen als Verknüpfungseinheit basieren. Die Synthese dieser supramolekularen Komplexe beruht auf dem dreidimensionalen Templateffekt der Cu^+ -Ionen.



Pseudo-siebenfach koordiniert ist das zentrale Phosphoratom in den Phosphanen **1** und **2**. In Lösung bleibt diese Koordination beim starreren **1** erhalten, während bei **2** ein Gleichgewicht mit der offenen Form besteht, so daß Mel mit **1** am P-, mit **2** dagegen am N-Atom reagiert.



Kondensiert man die Primärprodukte in einer Kühlfalle, um deren Weiterreaktion zu verhindern, können CH_4/NH_3 - und $\text{C}_2\text{H}_6/\text{NH}_3$ -Mischungen in Gegenwart von etwas Hg -Dampf und UV-Licht zu Iminen funktionalisiert werden [Gl. (a)]. Wird die Gasdurchflusgeschwindigkeit bei der Photolyse erniedrigt, werden C-C-Bindungen zwischen Edukt-Alkanen und Produkt-Iminen geknüpft. $\text{R} = \text{H, CH}_3$.



E. Lindner*, C. Haase, H. A. Mayer, M. Kemmler, R. Fawzi, M. Steimann

Angew. Chem. **1993, 105,** 1521...1523

Sterisch kontrollierte, metallinduzierte Synthese eines 1-Thia-2,4-diphosphols

D. W. Urry*, S. Q. Peng, T. M. Parker, D. C. Gowda, R. D. Harris

Angew. Chem. **1993, 105,** 1523...1525

Die relative Bedeutung elektrostatisch und hydrophob induzierter $\text{p}K_{\text{a}}$ -Verschiebungen in Modellproteinen: der Asparaginsäuretest

A. Michaelides*, V. Kiritsis, S. Skoulika, A. Aubry

Angew. Chem. **1993, 105,** 1525...1526

Durch Succinatbrücken zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpfte Ag_4 -Cluster: Kristallstruktur von Succinatodisilber(I)

C. Dietrich-Buchecker*, B. Frommberger, I. Lüer, J.-P. Sauvage*, F. Vögtle*

Angew. Chem. **1993, 105,** 1526...1529

Catenane mit makrobicyclischer Zentralseinheit

C. Chuit, R. J. P. Corriu*, P. Monforte, C. Reyé, J.-P. Declercq, A. Dubourq

Angew. Chem. **1993, 105,** 1529...1531

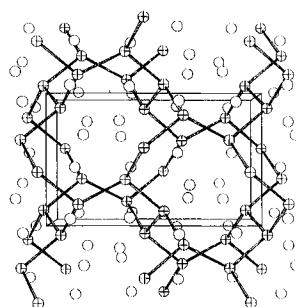
Die Strukturen von Tris(8-dimethylamino-1-naphthyl)phosphan und Tris[2-(dimethylaminomethyl)phenyl]phosphan: der kristallographische Nachweis von siebenfach koordiniertem Phosphor

D. Michos, C. A. Sassano, P. Krajnik, R. H. Crabtree*

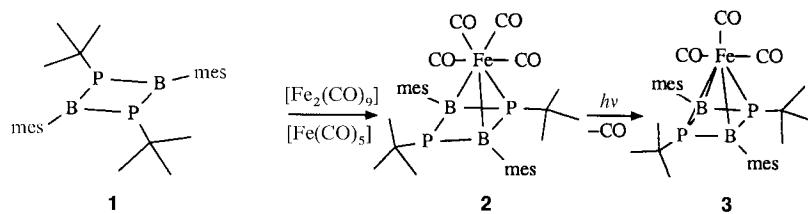
Angew. Chem. **1993, 105,** 1531...1532

Aminierung von Methan und Ethan durch Quecksilber-Photosensibilisierung in Gegenwart von Ammoniak

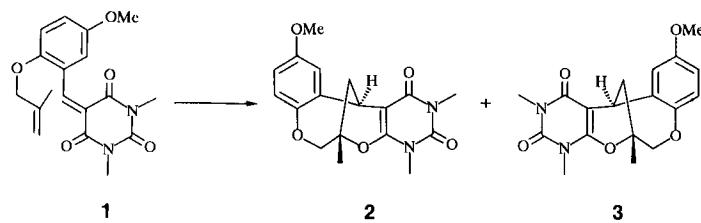
4 GPa Druck, 600 °C und 5 min Reaktionsdauer – unter diesen Bedingungen kann LiSi aus den Elementen hergestellt werden. Wie die schon lange bekannten homologen Silicide MSi (M = Na–Cs) zählt auch LiSi zu den Zintl-Phasen. Die Si⁺-Ionen bilden im Festkörper ein dreidimensionales Netz aus gewellten Si₈-Ringen, in deren Hohlräumen die Li⁺-Ionen eingelagert sind (Bild rechts). $\otimes = \text{Si}$, $\circ = \text{Li}$.



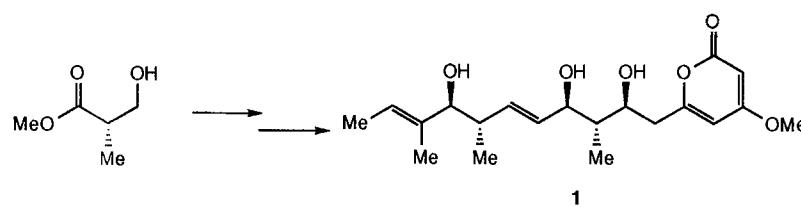
Als η^3 -Komplex lässt sich Verbindung **2**, die aus dem zentrosymmetrischen Liganden **1** und $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$ entsteht, formulieren. **2** wird bei der Photolyse unter CO-Abspaltung in den Komplex **3** überführt, bei dem die P-Atome nahezu planar umgeben sind. mes = 2,4,6-Me₃C₆H₂.



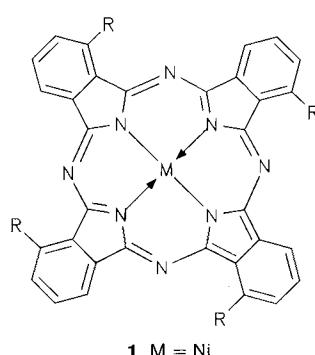
Von 4.5 auf 20.4 % ee steigt die Enantioselektivität bezüglich des (–)-Enantiomers bei der intramolekularen Hetero-Diels-Alder-Reaktion von **1** zu **2** und **3** bei der Erhöhung des Drucks von 1 auf 5000 bar. Bei der Reaktion wurde eine chirale Lewis-Säure eingesetzt.



Enantio- und diastereomerenrein kann der Methylether **1** von ACRL-Toxin III A in 16 oder 20 Stufen aus 3-Hydroxy-2-methylpropionsäuremethylester hergestellt werden. Als Alternative zur Aldol-Methode werden die *anti*-konfigurierten Propionateinheiten durch Carbanion-Aldehyd-Addition mit nachfolgender Oxidations-Reduktions-Sequenz stereoselektiv erzeugt.



Aufgrund ihrer unterschiedlichen Symmetrie konnten die vier Konstitutionsisomere der Titelverbindung (C_{4h} -Isomer **1** rechts gezeigt) ¹H-NMR-spektroskopisch eindeutig charakterisiert werden. Mit diesen Komplexen war auch erstmals die vollständige chromatographische Trennung konstitutionsisomerer tetrasubstituierter Metallphthalocyanine möglich. R = 2-EtC₆H₁₂O.



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

Angew. Chem. 1993, 105, 1532...1534

Hochdruck-Synthese von LiSi: Raumnetzstruktur aus dreibindigen Si⁺-Ionen

B. Kaufmann, H. Nöth*, R. T. Paine, K. Polborn, M. Thomann

Angew. Chem. 1993, 105, 1534...1536

Carbonylmetall-Komplexe von Diphosphadiboretan (mesB–PtBu)₂ und von Triphosphatiborin (mesB–PtBu)₃

L. F. Tietze*, C. Ott, K. Gerke, M. Buback *

Angew. Chem. 1993, 105, 1536...1538

Steigerung der Enantioselektivität chemischer Reaktionen in Gegenwart chiraler Lewis-Säuren durch hohen Druck

J. Mulzer*, S. Dupré, J. Buschmann, P. Luger

Angew. Chem. 1993, 105, 1538...1540

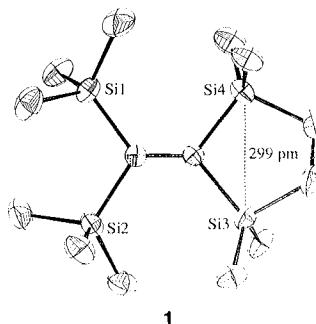
Lineare Totalsynthese von (–)-ACRL-Toxin III B

M. Hanack*, G. Schmid, M. Sommerauer

Angew. Chem. 1993, 105, 1540...1542

Chromatographische Trennung der vier möglichen Konstitutionsisomere eines tetrasubstituierten Phthalocyanins am Beispiel von Tetrakis(2-ethylhexyloxy)-phthalocyaninatnickel(II)

Durch Bissilylierung unter hohem Druck konnte das Ethenderivat **1**, das entlang der C=C-Bindung nicht verdrillt ist, synthetisiert werden. Die UV-Spektren und die Struktur von **1** im Kristall deuten darauf hin, daß die schwache Absorption bei 361 nm in erster Linie der vierfachen Si-Substitution und nicht, wie bisher bei Tetrakis(organosilyl)ethenen vermutet, der Verdrillung zuzuschreiben ist.

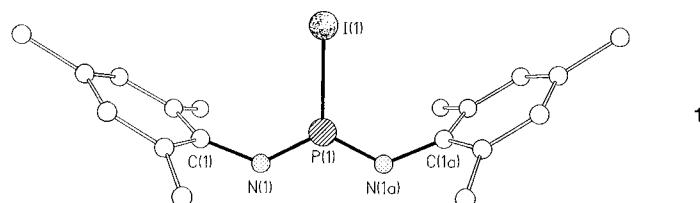


M. Murakami, M. Suginome,
K. Fujimoto, Y. Ito*

Angew. Chem. 1993, 105, 1542...1544

Ein nicht verdrilltes Tetrakis(organosilyl)-ethen

In der bislang unbekannten *exo/exo*-Konformation für Bis(imino)phosphorane liegen die Halogenderivate $XP(=NtBu_3C_6H_2)_2$ ($X = Cl, Br, I (=1)$) vor. Das P-Atom ist trigonal-planar umgeben, und die Phenylringe stehen orthogonal zur N_2P -Ebene; unten ist die Struktur von **1** im Kristall gezeigt.

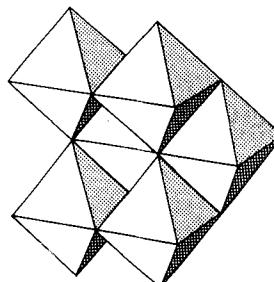


A. Ruban, M. Nieger, E. Niecke*

Angew. Chem. 1993, 105, 1544...1545

Synthese und Struktur von Bis(*tri-tert*-butylphenyl)iminohalogenphosphoranen $X-P(=NtBu_3C_6H_2)_2$

Seit 65 Jahren diskutiert man darüber, ob Hexawolframat-Ionen existieren. Nun gelang der Nachweis und die Strukturaufklärung von $Na_5[H_3W_6O_{22}] \cdot 18H_2O$, das wahrscheinlich mit dem bekannten $[W_7O_{24}]^{6-}$ -Ion in wäßriger Lösung im Gleichgewicht steht. Rechts ist die Struktur von $[H_3W_6O_{22}]^{5-}$ in Polyederdarstellung gezeigt.

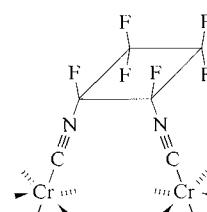


H. Hartl*, R. Palm, J. Fuchs

Angew. Chem. 1993, 105, 1545...1547

Ein neuer Parawolframat-Typ

Ein perfluoriertes Diisocyanid konnte erstmals im Komplex **1** stabilisiert werden (Formel zeigt *cis*-Form). Die Isocyanid-C-Atome sind nucleophil angreifbar, und **1** reagiert mit Me_2NH unter Abspaltung eines $[Cr(CO)_5]^-$ -Substituenten zu einem Imidazolderivat mit anellierte fluorsubstituierten Vierring.

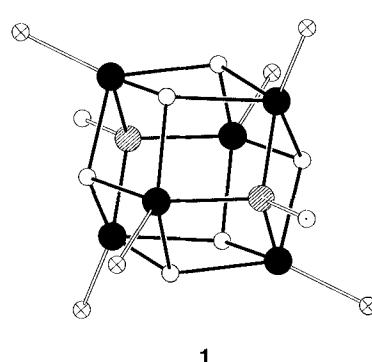


D. Lentz*, F. Nowak, D. Preugschat,
M. Wasgindt

Angew. Chem. 1993, 105, 1547...1549

Synthese und Reaktionen von Hexafluor-1,2-diisocyanycyclobutan-Chromkomplexen

Problemlos von „innen“, d.h. durch Li-As-Mehrzentrenbindungen und Li-H-C-Wechselwirkungen, scheint die elektronische Stabilisierung der Li-Atome im $Ge_2As_6Li_6$ -Gerüst von **1**, das durch sperrige *t*Bu- und *SiPr*₃-Substituenten abgeschirmt ist, zu funktionieren. Das lithiumreiche Hauptgruppenelement-Aggregat **1** entsteht bei der Umsetzung von $tBuGeF_3$ mit $LiAs(SiPr_3)H$ in Gegenwart von $tBuLi$. ● = As, ○ = Ge, ○ = Li, ⊗ = R¹ = *SiPr*₃, ⊖ = R² = *t*Bu.

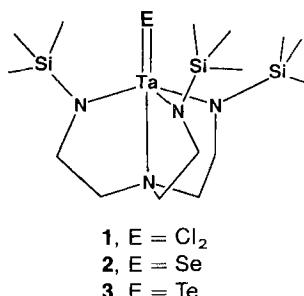


L. Zsolnai, G. Huttner, M. Driess*

Angew. Chem. 1993, 105, 1549...1551

Das dimere Tris(lithioarsino)german $tBuGe[As(SiPr_3)Li]_3$: ein selbstorganisiertes, solvensfreies Lithium-Hauptgruppenelement-Aggregat mit einem $Ge_2As_6Li_6$ -Rhombendodekaeder-Gerüst

Als immer nützlicher erweist sich der Triamidoligand $[(\text{Me}_3\text{Si})\text{NCH}_2\text{CH}_2]_3\text{N}^{3-}$, mit dem jetzt eine terminale Selenido- und Tellurido-Einheit an einem Tantalzentrum stabilisiert werden konnten: Umsetzung des Dichlorids **1** mit $(\text{THF})_2\text{LiESi}(\text{SiMe}_3)_3$, E = Se oder Te, ergibt in guten Ausbeuten die stabilen Komplexe **2** bzw. **3**, die spektroskopisch und röntgenstrukturanalytisch charakterisiert wurden.

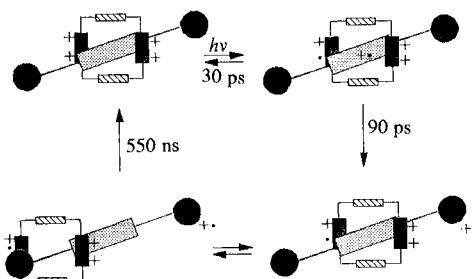


V. Christou, J. Arnold*

Angew. Chem. 1993, 105, 1551...1553

Synthese monomerer terminaler Chalkogenide durch templatinduzierte Disilylchalkogenid-Eliminierung; die Struktur von $[\text{ETa}\{(\text{Me}_3\text{Si})\text{NCH}_2\text{CH}_2\}_3\text{N}\}]$ (E = Se, Te)

Ladungstrennung durch Lichtanregung, schneller Intrarotaxan-Elektronentransfer über eine kurze Distanz, Verschiebung der beiden Rotaxanteile gegeneinander und langsamer Intrarotaxan-Elektronentransfer über eine längere Distanz – das sind die Schritte, die den rechts schematisch gezeigten „molekularen Pendelbusverkehr“ ermöglichen. Ferrocen-, Bipyridinium- und Dialkoxybenzoleinheiten spielen die entscheidenden Rollen bei diesem Prozeß.

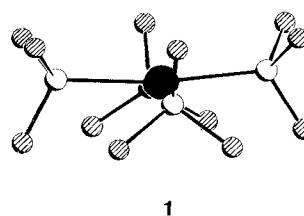


A. C. Benniston, A. Harriman*

Angew. Chem. 1993, 105, 1553...1555

Ein auf einem [2]Rotaxan basierendes, lichtinduziertes „molekulares Pendelbus-System“

CF_3 -Gruppen stabilisieren das Cu^{III} -Zentrum im komplexen Anion $[\text{Cu}(\text{CF}_3)_4]^-$ **1**. Salze von **1** mit großen Kationen sind leicht durch Oxidation, z.B. mit I_2 , von $\text{Cu}^{\text{I}}\text{-CF}_3$ -Verbindungen zu erhalten. Das Cu^{III} -Zentrum in **1** ist nahezu quadratisch-planar umgeben, und die F-Atome bilden oberhalb und unterhalb der CuC_4 -Ebene je ein planares Sechseck. ● = Cu, ○ = C, ○○ = F.



D. Naumann*, T. Roy, K.-F. Tebbe, W. Crump

Angew. Chem. 1993, 105, 1555...1556

Synthese und Struktur überraschend stabiler Tetrakis(trifluormethyl)cuprat(III)-Salze

Die höher schmelzende Komponente von $\beta\text{-Na}_3\text{Hg}$, die Na-Atome, sind bei relativ niedriger Temperatur (36–60 °C) im gesamten Existenzbereich dieser Modifikation im Festkörper beweglich. $\beta\text{-Na}_3\text{Hg}$ kristallisiert in einem rhomboedrisch verzerrten Li_3Bi -Typ.

H.-J. Deiseroth*, M. Rochnia

Angew. Chem. 1993, 105, 1556...1558

$\beta\text{-Na}_3\text{Hg}$: ein Feststoff mit geschmolzener Natriumteilstruktur im Temperaturbereich 36–60 °C

Doch wohl ein σ -Komplex und nicht ein freies Silyl-Kation liegt im Kristall von **1** · Toluol vor. Dies folgt aus ab-initio-Studien zur Struktur der kationischen Komplexe $[\text{Me}_3\text{Si-Toluol}]^+$, $[\text{Me}_3\text{Si-Benzol}]^+$ und $[\text{H}_3\text{Si-Benzol}]^+$ sowie aus IGLO-Berechnungen der $\delta(^{29}\text{Si})$ -Werte dieser Komplexe. Die Unterschiede zu σ -Komplexen mit Alkylgruppen lassen sich auf die effektivere C-Si-Hyperkonjugation zurückführen. **1** · Toluol war jüngst als „erstes freies Silyl-Kation“ beschrieben worden.

P. von R. Schleyer*, P. Buzek, T. Müller, Y. Apeloig*, H.-U. Siehl*

Angew. Chem. 1993, 105, 1558...1561

Die Suche nach einem isolierbaren Silyl-Kation muß weitergehen

$\text{Et}_3\text{Si[B(C}_6\text{F}_5)_4]$ · **1**

* Korrespondenzautor

Neue Bücher

Praktikum in Allgemeiner Chemie. Ein umweltschonendes Programm für Studienanfänger mit Versuchen zur Chemikalien-Rückgewinnung, Teil. 1
H. Fischer

H. Wadezahl
Angew. Chem. 1993, 105, 1561

Solid State Chemistry. An Introduction
L. Smart, E. Moore

J. Beck
Angew. Chem. 1993, 105, 1562

Thermodynamik. Grundlagen und Anwendungen in der allgemeinen Chemie.
R. Reich

H. Bertagnolli
Angew. Chem. 1993, 105, 1562

Biochemie der Antibiotika. Struktur – Biosynthese – Wirkmechanismus
U. Gräfe

G. Erkel
Angew. Chem. 1993, 105, 1563

Autorenregister und Konkordanz A-328

Neue Geräte und Chemikalien A-331

Bezugsquellen A-343

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

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

Chefredaktion: Peter Gölitz

Redaktion: Gerhard Karger, Gudrun Walter,
Elisabeth Weber (Chefin vom Dienst), Jutta Göhrig und
Eva Schweikart (Redaktionsassistentinnen)

Sekretariat: Claudia Heilmann

Herstellung: Margitta Schmitt

Anzeigen: Norbert Schippel

Redaktion:
Postfach 101161, D-69451 Weinheim
Tel. (06201) 6063 15 · Telefax (06201) 6063 28
E-Mail Z16@DHDURZ2 in Earn Bitnet

Anzeigenabteilung:
Postfach 101161, D-69451 Weinheim
Tel. (06201) 6063 12 · Telefax (06201) 6063 28

Verlag:
VCH, Postfach 101161, D-69451 Weinheim
Tel. (06201) 606-0 · Telefax (06201) 6063 28
Telex 465516 vchwh d

Erscheinungsweise: Monatlich.

Bezugspreise (incl. Versandkosten; für 1994 in Klammern):
Jahresbezugspreis DM 940.00 (1190.00)
Einzelheft DM 90.00 (90.00)
Für Mitglieder der Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh):
Ordentliche Mitglieder DM 288.00 (288.00)
Studentische Mitglieder DM 128.00 (128.00)

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 säurefrei und chlorfrei gebleichtem Papier.

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