

ANGEWANDTE

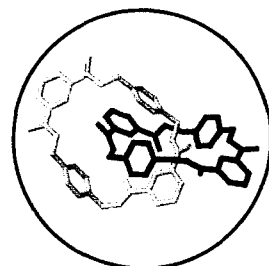
CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

1995
107/11
Seite 1243–1372

TITELBILD

Das Titelbild zeigt die kristallographisch bestimmte Struktur des kleinsten bisher isolierten [2]Catenans in einer Autostereogramm-Darstellung. Das Catenan entsteht in einem Schritt in einer Acht-Komponenten-Kondensation aus kommerziell erhältlichen Reagentien und läßt sich durch einfaches Waschen und Abfiltrieren isolieren. Mehr über dieses Catenan und analog zugängliche [2]Catenane mit unterschiedlichen dynamischen Eigenschaften berichten D. A. Leigh et al. in zwei Zuschriften ab S. 1324. Um das 3D-Bild erkennen zu können, muß man so durch das Bild starren, daß der Brennpunkt hinter dem Blatt liegt. Als Hilfe kann man das Blatt unter Glas legen und sich auf die Spiegelung des eigenen Gesichts konzentrieren. Die Autostereogramm-Darstellung ist (2×10^8)mal so groß wie das Molekül selbst.



AUFSÄTZE

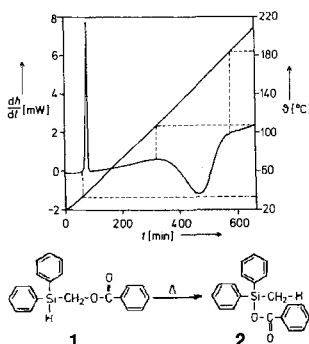
Inhalt

Stereo- und Regioregularitäten, Molekulargewichte und ihre Verteilungen sowie der Comonomereinbau können mit *ansa*-Metallocenkatalysatoren wirksam kontrolliert werden, da die Polymerisation von Olefinen hier – im Unterschied zu klassischen Ziegler-Katalysatoren – an einheitlichen Metallzentren mit definierter Koordinationsgeometrie abläuft. Auch cyclische und sogar funktionalisierte Olefine können mit Metallocenkatalysatoren polymerisiert werden. Die Forschung in den letzten Jahren erbrachte Einblicke in die grundsätzliche Wirkungsweise und zugleich damit auch Fortschritte für technische Anwendungen dieses Katalysortyps.

H.-H. Brintzinger*, D. Fischer,
R. Mülhaupt, B. Rieger,
R. Waymouth 1255–1283

Stereospezifische Olefinpolymerisation mit
chiralen Metallocenkatalysatoren

Auch chemische Reaktionen lassen sich mit thermoanalytischen Methoden vorteilhaft untersuchen. Dies ist eine Botschaft dieses Beitrags, der unter anderem präparativ arbeitende Chemiker mit den Vorzügen dieser Analyseverfahren vertraut machen will. So ließen sich durch Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) die Umlagerung des Esters **1** (Schmp. 39.4 °C) in den Silylester **2** als exothermer Peak nachweisen (105–180 °C), die Schmelzenthalpie von **1** und die Reaktionsenthalpie ermitteln und durch Multiple Lineare Regression die Aktivierungsparameter bestimmen.



H. K. Cammenga*,
M. Eppler* 1284–1301

Grundlagen der Thermischen Analysetechniken und ihre Anwendungen in der präparativen Chemie

Künstliche Enzyme auf Nucleinsäurebasis können manchmal mehr als ihre natürlichen Analoga, die Ribozyme. Joyce et al. stellten vor kurzem ein Ribozym her, das Amidbindungen hydrolysiert, sowie ein Desoxyribozym (ein DNA-Enzym!), das mit Pb^{2+} als Cofaktor spezifisch die Phosphodiesterbindung eines Ribonucleotids spaltet. Methode der Wahl zur Synthese von RNA- und DNA-Enzymen ist die In-vitro-Selektion kombiniert mit der In-vitro-Evolution.

P. Burgstaller,
M. Famulok* 1303–1307

Synthetische Ribozyme und das erste
Desoxyribozym

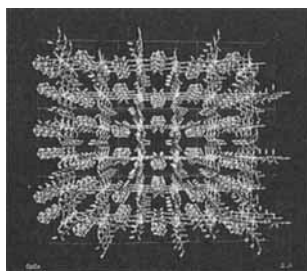
Einige Überraschungen enthält die vor kurzem von Volbeda et al. veröffentlichte Einkristall-Röntgenstrukturanalyse einer [NiFe]-Hydrogenase. Beispielsweise wurde eindeutig nachgewiesen, daß der Ni enthaltende Teil des Enzyms Bestandteil eines neuartigen Cystein-verbrückten, zweikernigen Heterometallsystems ist. Im Nachhinein ist eine solche strukturelle Einheit aus der bekannten Koordinationschemie von Thiolatnickel-Komplexen erklärbar. Der Mechanismus der H_2 -Oxidation durch diesen NiFe(?)Komplex ist allerdings immer noch völlig ungeklärt. – Eine große Herausforderung beispielsweise für Bioorganiker.

M. A. Halcrow* 1307–1310

Die Struktur der [NiFe]-Hydrogenase aus
D. gigas und die Art ihres Nickelkomplexes

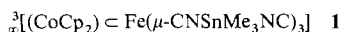
ZUSCHRIFTEN

Wie leicht verrutschte Geldrollen liegen Stapel aus Cobaltocenium-Ionen überraschenderweise nur in jedem zweiten Hauptkanal der neuartigen Wirt-Gast-Verbindung **1** (Bild rechts), die durch spontane Selbstorganisation von $[\text{CoCp}_2]^+$, Me_3Sn^+ - und $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ -Ionen in H_2O entsteht. Die Kombination von Röntgendiffraktometrie und Multikern-CP/MAS-NMR-Spektroskopie ermöglicht Einblicke in sowohl statische als auch dynamische Strukturverhältnisse.

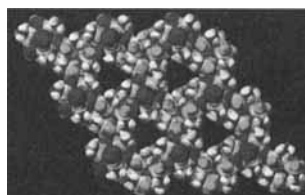


P. Schwarz, E. Siebel, R. D. Fischer*,
D. C. Apperley, N. A. Davies,
R. K. Harris* 1311–1313

${}^3_2[(\text{CoCp}_2) \leftarrow \text{Fe}(\mu\text{-CNSnMe}_3\text{NC})_3]$: eine
reine Organometall-Kanaleinschlußverbin-
dung



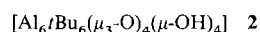
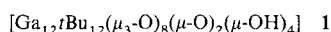
Eindimensionale dreieckige Kanäle kennzeichnen das neuartige Aluminiumphosphonat $\text{Al}_2(\text{CH}_3\text{PO}_3)_3$ (rechts Kalottenmodell). Die Kanäle werden von Methylgruppen eingefasst, und das anorganische Gerüst besteht aus AlO_4 -Tetraedern, AlO_6 -Oktaedern und CH_3PO_3 -Tetraedern in Form von 18er-Ringen.



K. Maeda*, J. Akimoto, Y. Kiyozumi,
F. Mizukami 1313–1315

$\text{AlMepO-}\alpha$, ein Aluminiummethylphosphonat mit offener Gerüststruktur und eindimensionalen, von organischen Gruppen eingefassten Kanälen

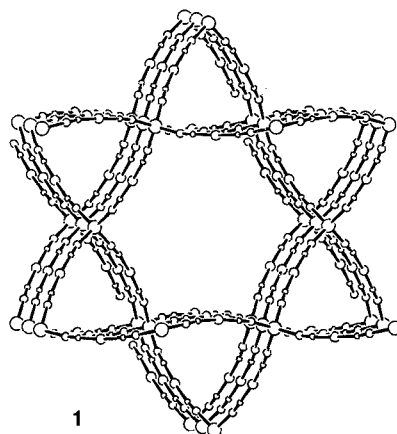
Ein ungewöhnlicher Käfig aus zwölf Galliumatomen wurde bei der Oxidation von $[t\text{Bu}_2\text{Ga}(\text{Spy})]$ und der anschließenden Hydrolyse erhalten. Die Struktur des Produkts **1** läßt sich beschreiben als ein von $[t\text{BuGa}(\mu\text{-X})\text{Ga}t\text{Bu}]$ -Einheiten ($\text{X} = \text{O}, \text{OH}$) überkappter Oxo-Würfel. In **1** sind wie in der ebenfalls synthetisierten Al-Verbindung **2** die Oxo- und Hydroxoliganden kristallographisch fehlgeordnet. $\text{H-Spy} = 2$ -Mercaptopyridin.



C. C. Landry, C. J. Harlan,
S. G. Bott, A. R. Barron* 1315–1317

Galloxan- und Alumoxanhydroxide:
 $[\text{Ga}_{12}t\text{Bu}_{12}(\mu_3\text{-O})_8(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-OH})_4]$ und
 $[\text{Al}_6t\text{Bu}_6(\mu_3\text{-O})_4(\mu\text{-OH})_4]$

Enantiomorphe Quarz-artige Netzwerke **1** aggregieren spontan in Lösungen, die Zn^{II} und $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ enthalten. Zn^{II} dient im Netz als tetraedrischer Knotenpunkt und $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ als angenähert lineares und sehr langes $\text{Zn} \cdots \text{Zn}$ -Verbindungsstück. Sechs solcher unabhängigen Netzwerke, alle mit derselben Händigkeit, durchdringen sich gegenseitig.



1

B. F. Hoskins, R. Robson*,
N. V. Y. Scarlett 1317–1318

Sechs sich gegenseitig durchdringende
Quarz-artige Netzwerke in der Struktur von
 $\text{ZnAu}_2(\text{CN})_4$

Zwei sich Catena-artig durchdringende, zueinander enantiomorphe Netzwerke kondensierter tetragonaler Antiprismen $RhBi_{8/2}$ enthält $RhBi_4$ im Kristall. Die Elektronen-Lokalisierung-Funktion ELF zeigt, daß lediglich an der Peripherie der Netzwerke hohe Lokalisierungen der Valenzelektronen auftreten (freie Elektronenpaare der Bi-Atome), während die Valenzelektronen innerhalb der Netze delokalisiert sind. Die gesamte Organisation wird durch die Periodische Knotenfläche (PNS) I_2-Y^{**} perfekt beschrieben. Sie trennt die Bereiche niedriger Lokalisierung in den Polyeder-netzwerken von der hyperbolischen Schicht der freien Elektronenpaare.

Y. Grin, U. Wedig,
H. G. von Schnering* 1318–1320

Hyperbolische Elektronenpaar-Struktur in $RhBi_4$

Das optische Drehvermögen von Poly(propylenimin)-Dendrimeren mit 64 identischen, enantiomerenreinen Aminosäureresten als Endgruppen geht gegen Null. Dieses bemerkenswerte Phänomen ist darin begründet, daß die dichtgepackte, über Wasserstoffbrücken vielfach verbundene Oberfläche dieser Dendrimere mehrere definierte Konformationen einnimmt, was zu einer internen Kompensation der optischen Aktivität führt.

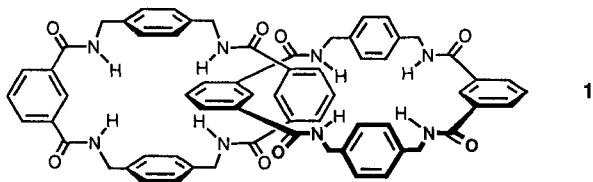
J. F. G. A. Jansen, H. W. I. Peerlings,
E. M. M. de Brabander-Van den Berg,
E. W. Meijer* 1321–1324

Optische Aktivität chiraler dendritischer Oberflächen

Acht Moleküle kondensieren in einem Schritt und in 20% Ausbeute zu **1**, dem bisher kleinsten [2]Catenan. Der Hohlraum eines der identischen Makrocyclen des Catenans ist nur $4 \times 6 \text{ \AA}$ groß. Seine Struktur ist durch eine Vielfalt von H-Brücken und durch verzahnt gestapelte Moleküle gekennzeichnet.

A. G. Johnston, D. A. Leigh*,
R. J. Pritchard,
M. D. Deegan 1324–1327

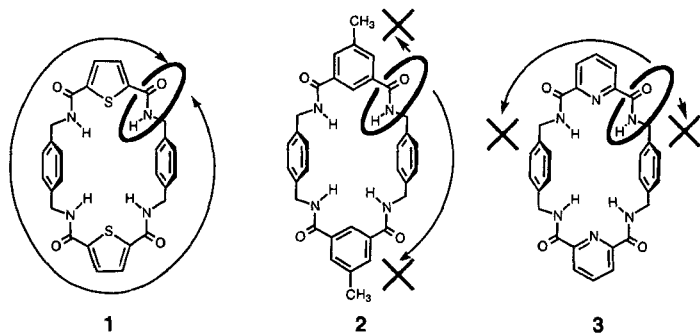
Einfache Synthese eines Benzylamid-[2]Catenans und seine Festkörperstruktur



Gezielt beeinflussen lassen sich die dynamischen Eigenschaften von Benzylamid-[2]Catenanen wie **1–3** sowohl durch sterische als auch durch elektronische Faktoren. Dies ist, wie ihre einfache Synthese, Thema dieses Beitrags.

A. G. Johnston, D. A. Leigh*,
L. Nezhat, J. P. Smart,
M. D. Deegan 1327–1331

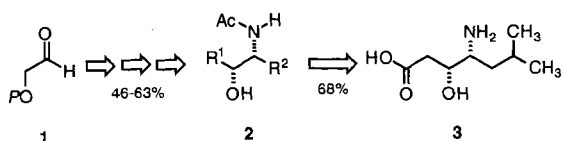
Strukturell variantenreiche und dynamisch vielseitige Benzylamid-[2]Catenane, die direkt aus kommerziell erhältlichen Ausgangsmaterialien zugänglich sind



Durch elektrophile α -Alkylierung und nucleophile 1,2-Addition sind *syn*-1,2-Aminoalkohole **2** in guten Ausbeuten und mit hohen Selektivitäten (89 bis >99% *de*, 94 bis $\geq 99\%$ *ee*) ausgehend von Glycolaldehyd **1** ($P =$ Schutzgruppe) zugänglich. Diese Methode, bei der **1** zunächst in chirale Hydrazone überführt wird, eröffnet einen flexiblen, stufenarmen Zugang zu γ -Amino- β -hydroxysäuren wie Statin **3**, einem essentiellen Bestandteil von natürlichen Peptid-Enzyminhibitoren ($R^1 = CH_2 = CHCH_2$, $R^2 = iBu$).

D. Enders*, U. Reinhold 1332–1334

Diastereo- und enantioselektive Synthese von 1,2-Aminoalkoholen aus Glycolaldehyd-Hydrazonen – asymmetrische Synthese von (*R,R*)-Statin

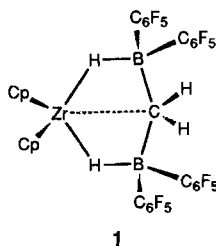


Symmetrische, unsymmetrische und verbrückte perfluorierte Trialkylphosphane und Diphosphane sind erstmals mit einer allgemein anwendbaren Synthesemethode zugänglich. Dazu werden Trialkylphosphane mit elementarem Fluor zu Difluortris(perfluoralkyl)phosphoranen umgesetzt, die anschließend mit $P(\text{SiMe}_3)_3$ zu den gewünschten perfluorierten Phosphanen wie $P(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3$ oder $P(\text{CF}_2\text{CF}_3)_2[(\text{CF}_2)_3\text{CF}_3]$ reduziert werden.

J. J. Kampa, J. W. Nail,
R. J. Lagow* 1334–1337

Die Synthese von Tris(perfluoralkyl)phosphanen

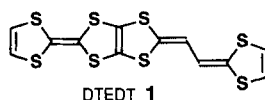
Das Strukturisomer 1 eines potentiell sehr aktiven Ziegler-Natta-Polymerisationskatalysators ist eines der Produkte der Umsetzung von $[\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2]$ mit dem stark elektrophilen Boran $\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$. Ungewöhnlichstes Strukturmerkmal von **1** ist ein fünffach koordiniertes Kohlenstoffatom. Unter Normalbedingungen ist **1** allerdings völlig unreaktiv gegenüber Ethylen.



R. E. von H. Spence, D. J. Parks,
W. E. Piers*, M.-A. MacDonald,
M. J. Zaworotko,
S. J. Rettig 1337–1340

Konkurrierende Reaktionswege bei der Reaktion von Bis(pentafluorphenyl)boran mit Bis(η^5 -cyclopentadienyl)dimethylzirconium: Methan-Eliminierung oder Methyl-Hydrid-Austausch und ein Beispiel für fünffach koordinierten Kohlenstoff

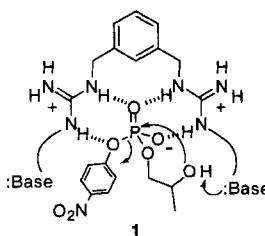
Unterhalb 4 K supraleitend ist das $[\text{Au}(\text{CN})_2]_n$ -Salz des Radikalkations von **1**. Die Donoren weisen ein zweidimensionales π -Elektronensystem auf und liegen im Kristall in einer stapelförmigen Anordnung vor. Wegen der großen Wechselwirkungen zwischen den Stapeln erhält man eine geschlossene Fermi-Oberfläche.



Y. Misaki*, N. Higuchi, H. Fujiwara,
T. Yamabe*, T. Mori*, H. Mori*,
S. Tanaka 1340–1343

$(\text{DTEDT})[\text{Au}(\text{CN})_2]_{0.4}$: ein organischer Supraleiter mit neuartigem π -Elektronengerüst – vinyloges, anelliertes Tetrathiafulvalen

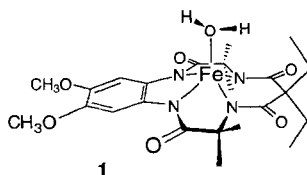
Bis zu 290mal schneller wird die Umesterung von 2-Hydroxypropyl-*p*-nitrophenylphosphat durch die Zugabe von Bis(guanidinium)-Katalysatoren, die selbst die erforderliche Base mitbringen. Die Kombination aus angebundener Base und elektrostatischer Komplementarität von Substrat und Rezeptoreinheit (siehe Komplex **1**) machen den Katalysator zu einem effizienten Enzymmimetikum. Solche Verbindungen sind möglicherweise als künstliche Nucleasen auch therapeutisch einsetzbar.



V. Jubian, A. Veronese, R. P. Dixon,
A. D. Hamilton* 1343–1345

Beschleunigung der Umesterung eines Phosphorsäurediesters durch basensubstituierte Bis(alkylguanidinium)-Rezeptoren

Der Tetraamidoligand und nicht das Eisenzentrum wird bei der Synthese von **1** aus dem entsprechenden, identisch koordinierten Fe^{III} -Komplex oxidiert; dies konnte durch eine Kristallstrukturanalyse, Mößbauer- und ESR-Spektroskopie sowie magnetische Messungen belegt werden. Der fünffach koordinierte Komplex **1** ist der erste oxidierte Fe^{III} -Komplex mit einem biologisch relevanten Aqualiganden.



M. J. Bartos, C. Kidwell,
K. E. Kauffmann, S. W. Gordon-Wylie,
T. J. Collins*, G. C. Clark, E. Münck*,
S. T. Weintraub 1345–1348

Ein stabiler Aquaeisen(III)-Komplex mit $S = 1$: Struktur und spektroskopische Eigenschaften

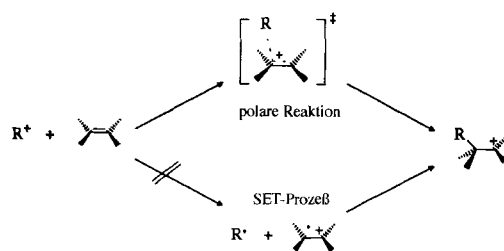
Mn_4N_4 - und Co_4N_4 -Würfel mit fast quadratischen Flächen sind in den Verbindungen **1** und **2** enthalten. Diese wurden durch eine Schmelzreaktion aus wasserfreiem MX_2 und $\text{Me}_3\text{Si-NPEt}_3$ gewonnen. **1** und **2** sind die ersten Phosphaniminatokomplexe von Mangan(II) und Cobalt(II) mit Heterocubanstruktur.



H.-J. Mai, R. Meyer zu Köcker,
S. Wocadlo, W. Massa,
K. Dehnicke* 1349–1350

Phosphaniminatokomplexe von Mangan und Cobalt mit Heterocubanstruktur

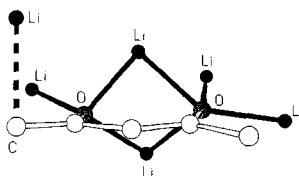
Um mindestens acht Zehnerpotenzen sind die experimentell bestimmten Geschwindigkeitskonstanten der Addition von R^+ an π -Elektronensysteme größer als die für einen Einelektronentransferprozess berechneten. Damit ist klar, daß bei diesen Reaktionen im allgemeinen keine Radikal-Intermediate gebildet werden, sondern die C-C- σ -Bindung während der Ladungsübertragung geknüpft wird (siehe Schema rechts).



M. Patz, H. Mayr*, J. Maruta,
S. Fukuzumi* 1351–1353

Reaktionen von Carbokationen mit π -Nucleophilen: polarer Mechanismus statt Outersphere-Elektronentransfer

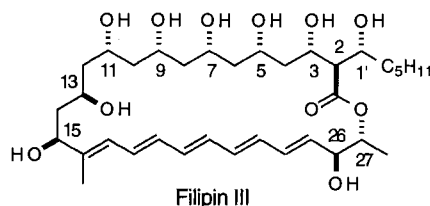
Die komplizierte hexamere Struktur des „Dicarbanion“-Komplexes, der durch Dilithiierung des β -Diketons Acetylaceton (acac) erhalten wird, wurde nun aufgeklärt. Bemerkenswert sind das $(LiO)_6$ -Gerüst und die drei koordinativ unterschiedlichen acac-Dianionen, von denen eines überraschenderweise eine $(\mu_4-O)-Li_4$ -Verbrückung sowie eine schwache Li-C(H_2)-Bindung aufweist (schematische Darstellung rechts).



W. Clegg, L. Horsburgh,
R. E. Mulvey*, M. J. Ross 1353–1355

Kristallstruktur von Dilithioacetylaceton: ein $(LiO)_6$ -Käfigmolekül mit schwacher Li-C-Bindung und selektiver THF-Solvatation

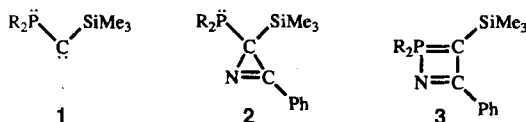
Mit NMR-Spektroskopie, Mosher-Esteranalyse, Abbaureaktionen und Synthese der C26-C27-Einheit konnte die relative und absolute Konfiguration des Naturstoffs Filipin III, eines Antibiotikums, ermittelt werden. Die relativen Konfigurationen der neun Stereozentren der „oberen Molekülhälfte“ wurden mit Hilfe von drei Acetonidderivaten bestimmt, die in zweistufigen Schutzgruppenreaktionen entstanden.



S. D. Rychnovsky*,
T. T. Richardson 1355–1358

Relative und absolute Konfiguration von Filipin III

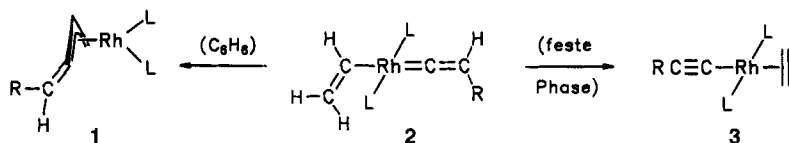
Als vielseitiger Synthesebaustein erweist sich das stabile Phosphinocarben **1**: Mit Benzonnitril reagiert es zum 2*H*-Azirin **2**, das in Dichlormethan mit Dichloro(*p*-cymol) ruthenium(II) zum 1,2 λ^5 -Azaphosphet **3** umgelagert werden kann. R = (*c*-C₆H₁₁)₂N.



G. Alcaraz, U. Wecker, A. Baceiredo,
F. Dahan, G. Bertrand* 1358–1359

Synthese eines 2*H*-Azirins durch [1 + 2]-Cycloaddition eines Phosphinocarbens an ein Nitril und anschließende Ringerweiterung zu einem 1,2 λ^5 -Azaphosphet

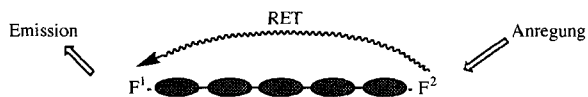
Eine Isomerisierung unter C-C-Verknüpfung tritt bei Verbindungen des Typs *trans*-[Rh(=C=CHR)R'L₂] ein: In Benzol bei 25–30 °C reagieren die Spezies mit R' = CH₃ zu π -Allyl- und mit R' = CH=CH₂ (= **2**) zu π -Butadienyl-Komplexen **1**, und zwar ohne Zugabe eines Substrats. In fester Phase entstehen dagegen aus **2** die Alkynyl(ethen)-Verbindungen **3** (R = Ph, *t*Bu; L = P*i*Pr₃).



R. Wiedemann, J. Wolf,
H. Werner* 1359–1361

C-C-Verknüpfungsreaktionen als neue Syntheseroute für π -Allyl- und π -Butadienyl-rhodium-Komplexe

Ein resonanter Energietransfer (RET, siehe schematische Darstellung) wurde bei einem neuartigen Endoglucanase-Aktivitätsassay genutzt. Dabei wird die Änderung der Fluoreszenzintensität eines fluorophortragenden Oligosaccharid-Substrats bei dessen Hydrolyse verfolgt. Die Bestimmung der Enzymaktivität der für die Metabolisierung von Stärke wichtigen Endoglucanase α -Amylase ist z.B. für die Diagnostik von Entzündungen der Bauch- und der Ohrspeicheldrüse von Bedeutung. F¹, F² = Fluorophor, ● = Zuckerbaustein.



N. Payre, S. Cottaz,
H. Driguez* 1361–1364

Chemoenzymatische Synthese eines zweifach modifizierten Pentasaccharids als Substrat für einen α -Amylase-Assay durch Fluoreszenzlösung

* Korrespondenzautor

BÜCHER

Designing the Molecular World. Chemistry at the Frontier · P. Ball	R. Fahnenstich 1365
Computer Simulations of Biomolecular Systems. Theoretical and Experimental Applications. Vol. 2 · W. F. van Gunsteren, P. K. Weiner, A. J. Wilkinson	M. Nilges 1365
The Chemistry of Metal CVD · T. T. Kodas, M. J. Hampden-Smith	R. A. Fischer 1366
Practical Surface Analysis. Vol. 1: Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy · D. Briggs, M. P. Seah	H. Bubert 1367

Autorenregister und Konkordanz 1369

Stichwortregister 1368

Vorschau 1370

Berichtigung 1364

Englische Fassungen aller Aufsätze, Zuschriften und Highlights dieses Heftes erscheinen im ersten Juniheft der *Angewandten Chemie International Edition in English*. Entsprechende Seitenzahlen können einer Konkordanz im zweiten Juniheft der *Angewandten Chemie* entnommen werden.

Chemistry—A European Journal finden Sie nach S. 1370 mit einem eigenen Inhaltsverzeichnis.