

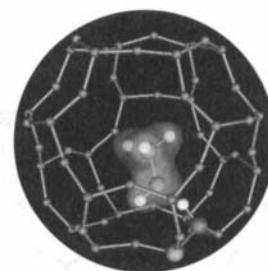
# ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben  
von der Gesellschaft  
Deutscher Chemiker

**1996**  
**108/2**  
Seite 125–244

## TITELBILD

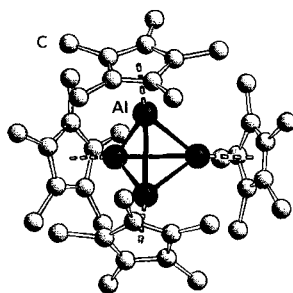
Das Titelbild zeigt ein mit Moleküldynamiksimulationen erhaltenes Modell eines Methanolmoleküls am sauren Zentrum (AlOH) im Käfig eines siliciumreichen Sodalithen (Si = blau, O = rot, Al = gelb, C = grün, H = weiß). Die Kugeln, die Methanol und das saure Zentrum symbolisieren, wurden zur Erhöhung der Anschaulichkeit auf das Doppelte vergrößert; das Methanolmolekül ist von einer Isofläche seiner Elektronendichte umgeben. Die Kenntnis des dynamischen Verhaltens von Methanol bei endlichen Temperaturen ist für ein besseres Verständnis vieler katalytischer Prozesse notwendig. Details dieser modernen Computersimulationen, die zu einem neuen Bild des mikroskopischen Mechanismus der Wechselwirkung von Methanol mit Molekularsieben führten, werden von E. Nusterer, P. E. Blöchl und K. Schwarz auf S. 187 ff. beschrieben.



## AUFSÄTZE

Inhalt

Ein Höhepunkt auf dem sich rasch entwickelnden Gebiet der Al<sup>I</sup>- und Ga<sup>I</sup>-Verbindungen sind die Synthesen mit Hochtemperaturmolekülen wie AlCl<sub>3</sub> oder GaCl<sub>3</sub> bei tiefen Temperaturen. So konnten sowohl Halogenide wie [Al<sub>4</sub>Br<sub>4</sub>(NEt<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] und [Ga<sub>3</sub>Cl<sub>7</sub>(OEt<sub>2</sub>)<sub>3</sub>] als auch metallorganische Verbindungen wie [GaCp\*] und [Al<sub>4</sub>Cp\*<sub>4</sub>], dessen Struktur im Kristall rechts dargestellt ist, durch eine kryochemische Methode hergestellt und anhand ihrer bindungstheoretisch interessanten Strukturen eindeutig charakterisiert werden.



C. Dohmeier, D. Loos,  
H. Schnöckel\* ..... 141–161

Aluminium(I)- und Gallium(I)-Verbindungen: Synthesen, Strukturen und Reaktionen

Die Atome prägen die Eigenschaften der Moleküle, die aus ihnen aufgebaut sind. Diese Annahme ist der Grund dafür, daß hier versucht wird, Elektronegativitäten von Atomen und vor allem von Atom(hybrid)orbitalen in einer Form zu definieren, die erfolgreiche Voraussagen von Moleküleigenschaften ermöglicht, ohne großen theoretischen Aufwand zu erfordern. Als Beispiele werden unter anderem Vergleiche zwischen experimentell ermittelten und berechneten Bindungsdissoziationsenergien und Bindungskraftkonstanten vorgestellt.

D. Bergmann, J. Hinze\* ..... 162–176

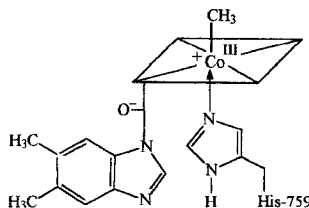
Elektronegativität und Moleküleigenschaften

Die Suche nach einfachen und pharmakologisch wirksamen Endiinen wird erheblich erleichtert, wenn viele Synthesewege leicht und in guten Ausbeuten zu diesen Zielverbindungen führen. Eine neue Sequenz zu acyclischen oder auch cyclischen Endiinen, die über eine carbenoide Zwischenstufe verläuft, wurde jüngst vorgestellt. Die intramolekulare Variante liefert aus leicht zugänglichen Ausgangsverbindungen in bis zu 95% Ausbeute funktionalisierte Endiine im Multigramm-Maßstab.

B. König\* ..... 177–178

Spannend: neue Syntheserouten zu cyclischen Endiinen

Die erste Röntgenstrukturanalyse eines B<sub>12</sub>-Proteins, der B<sub>12</sub>-bindenden Domäne der Methioninsynthase aus *Escherichia coli*, brachte eine überraschende Erkenntnis: Das B<sub>12</sub>-Derivat Methylcobalamin ist dort nicht in der in Lösung und im Kristall vorliegenden („base-on“-)Form gebunden, sondern anstelle der Nucleotidfunktion koordiniert ein Histidinrest am Cobaltzentrum des proteingebundenen Cofaktors (Bild rechts).

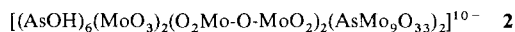
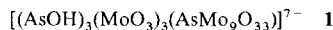
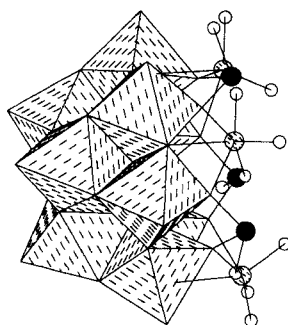


B. Kräutler\*, C. Kratky\* ..... 179–182

Vitamin B<sub>12</sub>: Die Schleier lüften sich

## ZUSCHRIFTEN

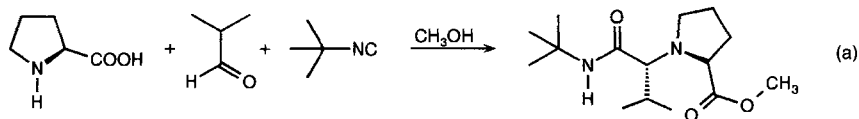
Auf dem Weg zur gezielten Synthese von Polyoxometallaten kommt der Verknüpfung des Heteropolyanions **1** (schematische Darstellung rechts) zum dimeren Anion **2** große Bedeutung zu. Ob aus K<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> und As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> das Kaliumsalz von **1** oder das von **2** entsteht, wird lediglich vom pH-Wert der Reaktionslösung bestimmt.



A. Müller\*, E. Krickemeyer, S. Dillinger, J. Meyer, H. Bögge, A. Stammler ..... 183–185

$[(AsOH)_3(MoO_3)_3(AsMo_9O_{33})]^{7-}$  und  $[(AsOH)_6(MoO_3)_2(O_2Mo-O-MoO_2)_2(AsMo_9O_{33})_2]^{10-}$ : Verknüpfung von hoch negativ geladenen Bausteinen

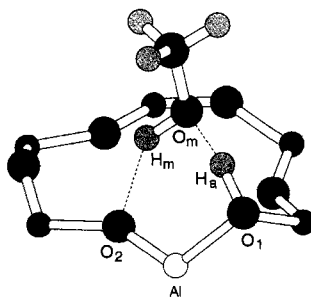
Nicht nur Ausbeuten bis 98%, sondern auch hohe Diastereomerenüberschüsse bis 84% sind die Vorzüge der in Gleichung (a) beschriebenen effektiven und universell einsetzbaren Mehrkomponentenreaktion zur Synthese von Iminodicarbonsäurederivaten in einer Eintopfreaktion.



A. Demharter, W. Hörl, E. Herdtweck, I. Ugi\* ..... 185–187

Synthese chiraler 1,1'-Iminodicarbonsäure-Derivate aus α-Aminosäuren, Aldehyden, Isocyaniden und Alkoholen durch eine diastereoselektive Fünfcentren-Vierkomponenten-Reaktion

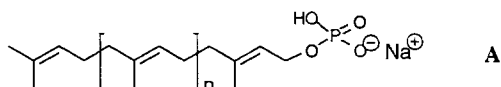
Ein direkter Blick auf ein einzelnes Methanolmolekül, wie es bei endlichen Temperaturen mit dem sauren Zentrum eines Zeolithkatalysators wechselwirkt, wurde durch Moleküldynamiksimulationen erhalten. Die Ergebnisse stimmen mit experimentell ermittelten Daten (IR-Spektren) überein, ändern das bisherige Bild des Mechanismus und erklären, wie das Atomverhältnis Silicium zu Aluminium im Zeolithgitter die Adsorptionsstruktur von Methanol beeinflusst. Rechts ist eine der erhaltenen Strukturen schematisch dargestellt.



E. Nusterer, P. E. Blöchl\*, K. Schwarz\* ..... 187–189

Struktur und Dynamik von Methanol in einem Zeolithen

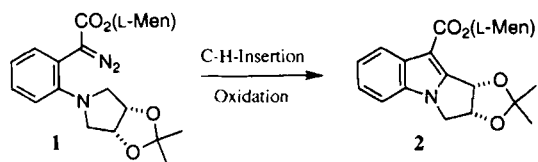
Kandidaten für die primitivsten Vesikelstrukturen – von einem präbiomimetischen Standpunkt aus – bilden Polyprenylphosphate wie **A**. Diese Phosphate weisen Kohlenstoffketten mit 15 oder mehr C-Atomen auf. Die Vesikel kann man mit dem Licht- oder Elektronenmikroskop beobachten.



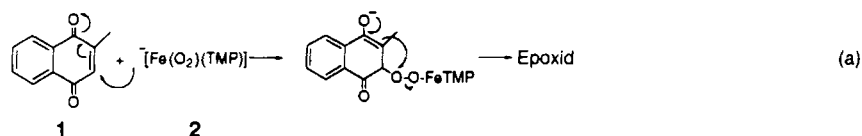
G. Pozzi, V. Birault, B. Werner, O. Dannenmüller, Y. Nakatani, G. Ourisson\*, S. Terakawa ..... 190–192

Einkettige Polyprenylphosphate bilden primitive Membranen

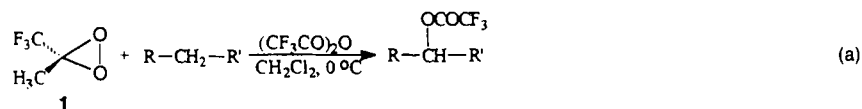
**Eine Mikrotiterplatte** wurde verwendet, um 96 unterschiedliche Reaktionen für die asymmetrische C-H-Insertion der Diazoverbindung **1** unter Bildung des Heterocyclus **2** zu testen. Mit diesem hocheffizienten Katalysatorscreening konnten Reaktionsbedingungen optimiert und ein neuer Katalysator auf Silberbasis gefunden werden. L-Men = L-Menthyl.



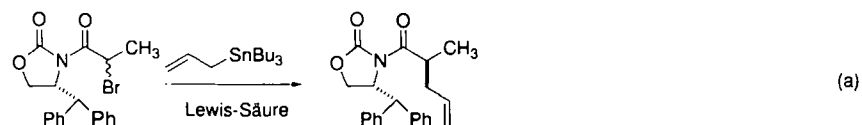
**Direkt Sauerstoff an eine olefinische Bindung abgeben** kann der  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Komplex **2**, wenn es sich um eine elektronenarme Doppelbindung wie in **1** handelt [Gl. (a)]. Der Komplex **2** ist zu Intermediaten analog, wie sie für Enzyme vom Cytochrom-P450-Typ vorgeschlagen wurden.



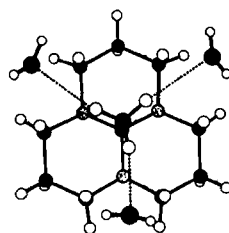
**Keine Weiteroxidation der zunächst gebildeten Alkohole** tritt ein, wenn primäre und sekundäre C-H-Bindungen durch das Dioxiran **1** in Gegenwart von Trifluoressigsäure in sehr großem Überschuß oxidiert werden. Die Reaktionen (a) verlaufen unter sehr milden Bedingungen und mit hervorragenden Ausbeuten. R = Alkyl, Aryl; R' = H, Alkyl, Aryl.



**Der Zusatz von Lewis-Säuren bringt's!** Die Reaktion (a) verläuft mit Diastereoselektivitäten bis  $\geq 100:1$ , wenn die radikalische Allylübertragung in Gegenwart von Lewis-Säuren wie  $\text{MgI}_2$ ,  $\text{MgBr}_2$  oder  $\text{Sc}(\text{OTf})_3$  durchgeführt wird. Auch der Einfluß des Substituenten an der Position 4 des Oxazolidinonrings auf die Allylierung wurde in dieser Arbeit untersucht.



**Das elektrostatische Molekülpotential** und eine Molekülorbital-Analyse geben Hinweise darauf, warum die ungewöhnliche ekliptische Anordnung an der  $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-CH}_3$ -Bindung im Kristall von  $1 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  eingenommen wird. Die Untersuchungen belegen, daß dies die Folge von drei  $\text{C-H} \cdots \text{O}$ -Wechselwirkungen ist, durch die die niedrige Rotationsbarriere in **1** überwunden wird.

1 · 3H<sub>2</sub>O

**90 Chiralitätszentren** und eine relative Molekülmasse von 11 354 Da weist das bislang größte  $\text{C}_3$ -symmetrische, chirale Dendrimer auf. Allgemein sind solche chiralen Polyether-Verbindungen durch asymmetrische Dihydroxylierung eines Styrols oder eines Stilbens zum 1,2-Diol, Aufbau von Dendronen aus diesen Monomeren durch Benzylierung in Gegenwart von KOH in siedendem Toluol und Kupplung der Dendrone an Zentralbausteine wie Benzol-1,3,5-tricarbonsäurechlorid zugänglich.

K. Burgess\*, H.-J. Lim, A. M. Porte,  
G. A. Sulikowski ..... 192–194

Durch Screening ermittelte Katalysatoren  
und Reaktionsbedingungen für eine C-H-  
Insertionsreaktion

M. F. Sisemore, J. N. Burstyn,  
J. S. Valentine\* ..... 195–196

Epoxidierung von elektronenarmen Olefinen  
mit einem nucleophilen Peroxo(porphyrinato)- $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Komplex, dem Peroxo(tetramesitylporphyrinato)ferrat(1–)

G. Asensio\*, R. Mello,  
M. E. González-Núñez,  
G. Castellano, J. Corral ..... 196–198

Eine allgemeine und effiziente Methode zur  
Monohydroxylierung von Alkanen

M. P. Sibi\*, J. Ji ..... 198–200

Acyclische Kontrolle der Produktkonfiguration  
in Radikalreaktionen:  $\rho$ -Selektivität  
bei der Verwendung von Oxazolidinon-  
Auxiliaren

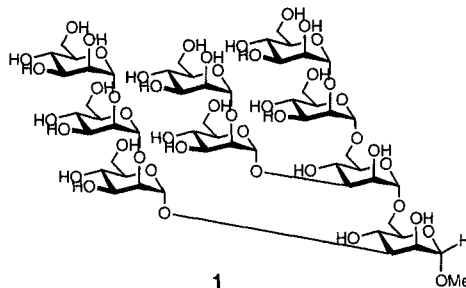
I. Chao\*, J.-C. Chen ..... 200–202

Analyse der verblüffenden ekliptischen  
Konformation der Methylgruppe eines tri-  
cyclischen Orthoamid-Trihydrats

H.-T. Chang, C.-T. Chen, T. Kondo,  
G. Siuzdak, K. B. Sharpless\* .... 202–206

Asymmetrische Dihydroxylierung zum  
schnellen Aufbau von chiralen Dendrimeren  
aus 1,2-Diolen

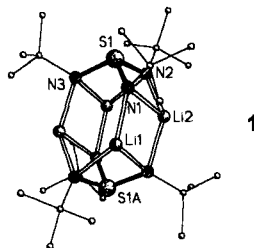
**Durch gezielte Abstufungen in der Reaktivität** der benötigten Glycosyldonoren kann das Nonamannan **1** stufenarm und effizient synthetisiert werden. Gebunden über einen  $\beta$ -O-Linker (statt der  $\alpha$ -Methoxygruppe) ist **1** ein Hauptbestandteil des HIV-Oberflächen-Glycoproteins gp120 (HIV = human immunodeficiency virus), das für die Anbindung des Virus an und sein Eindringen in die Zellen sowie für die antivirale Immunantwort essentiell ist.



P. Grice, S. V. Ley\*, J. Pietruszka, H. W. M. Priepe ..... 206–208

Synthese des Nonamannan-Fragmentes eines stark mannosehaltigen Glycoproteins

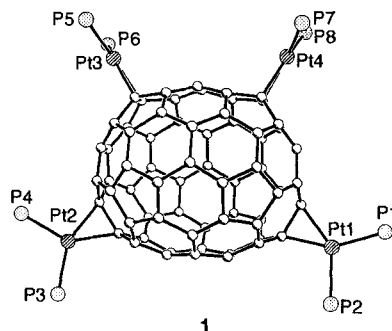
**Zwei dianionische Kappen**, die über vier Lithiumatome verbunden sind, charakterisieren die Struktur des Li-Salzes **1** des tripodalen Liganden  $S(NtBu)_3^{2-}$ . Gibt man zu **1** THF, so verläßt ein Li-Atom den inneren Bereich und wird nur noch durch zwei N-Atome sowie ein THF-Molekül koordiniert. Wird weißes **1** mit  $O_2$  oder  $I_2$  oxidiert, so entsteht ein blaues, stabiles Radikalmonoanion.



R. Fleischer, S. Freitag, F. Pauer, D. Stalke\* ..... 208–211

$[S(NtBu)_3]^{2-}$  – ein zum Sulfid-Ion isoelektronisches, zum Radikalanion oxidierbares, kappenförmiges Dianion

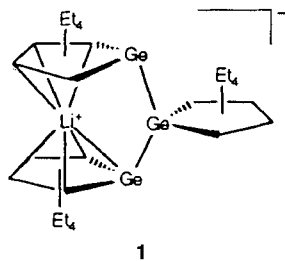
**Bis zu vier Platinzentren lassen sich an  $C_{70}$  anbringen**, wie die Synthese von  $[C_{70}\{Pt(PPh_3)_2\}_4]$  **1**, einem Molekül mit angenäherter  $C_{2v}$ -Symmetrie, jetzt gezeigt hat. Die vier  $\{Pt(PPh_3)_2\}$ -Einheiten sind an zwei Typen von 6-6-Bindungen geknüpft, und die schrittweise Zugabe von  $[Pt(C_2H_4)(PPh_3)_2]$  führt zunächst zur Reaktion an den am meisten pyramidalisierten C-Atomen an den Polen des Fulleren. Erst nachdem diese Positionen besetzt sind, wird an benachbarte 6-6-Bindungen koordiniert.



A. L. Balch\*, L. Hao, M. M. Olmstead ..... 211–213

Muster bei Mehrfachadditionen an das Fullerene  $C_{70}$ ; Synthese und Struktur von  $[C_{70}\{Pt(PPh_3)_2\}_4]$

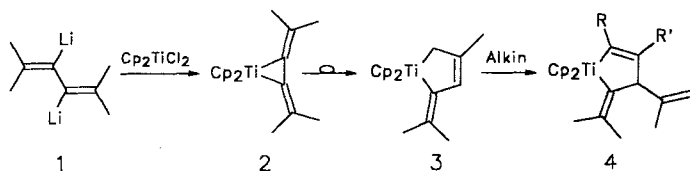
**Bei der Synthese eines Trigermols**, das in zwei Schritten aus 1,1-Dichlortetraethylgermol hergestellt werden kann, läßt sich die lithiumhaltige Zwischenstufe **1** isolieren, deren interessante Struktur NMR-spektroskopisch und mit Röntgenmethoden aufgeklärt werden konnte. So sind zwei der drei  $C_4Ge$ -Ringe der Titelverbindung Bestandteil eines Lithocens, während der dritte  $C_4Ge$ -Ring über das Germaniumatom mit  $\sigma$ -Bindungen an die Germaniumatome der beiden anderen Ringe geknüpft ist.



J.-H. Hong, Y. Pan, P. Boudjouk\* ..... 213–216

Ein neues Lithocenophanderivat eines Trigermoldianions:  $[Li(thf)(tmeda)][2,3,4,5-Et_4-Ge, Ge-\{Li(2,3,4,5-Et_4C_4Ge)_2\}C_4Ge]$

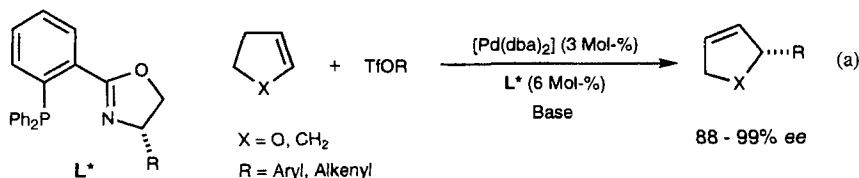
**Eine Vielzahl von Titanacyclen** kann aus dem Dilithioderivat **1** und Titanocendichlorid hergestellt werden. Das Primärprodukt, das Radialen **2**, lagert sofort zum Titanacyclopenten **3** um. Aus Alkinen und **3** wiederum entstehen Cyclopentene wie **4**.



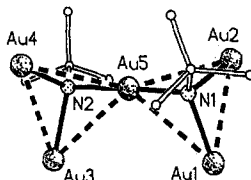
A. Maercker\*, A. Groos ..... 216–218

Synthese des ersten Titana[3]radialens und seine Ringerweiterung zu einem Titanacyclopenten

**Enantiomerenüberschüsse bis zu 99%** lassen sich in der Heck-Reaktion von cyclischen Olefinen mit Pd(phosphanyldihydrooxazol)-Katalysatoren erzielen [Gl. (a)]. Anders als bei analogen Pd(BINAP)-katalysierten Reaktionen tritt nahezu keine Isomerisierung der Produkte durch C-C-Doppelbindungswanderung auf.



Eine „schmetterlingsförmige“ Au<sub>5</sub>-Einheit (Strukturmodell rechts, PPh<sub>3</sub>-Liganden an den Au-Zentren weggelassen) ist das charakteristische Strukturmerkmal des Titelkomplexes. Dieser ist durch Umsetzung von [AuCl(PPh<sub>3</sub>)] mit *t*BuNHLi (1:1 Äquiv.) in Toluol in hoher Ausbeute zugänglich. Das Kation kann als das nächsthöhere Homologe von Kationen des Typs [(AuPPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>NR]<sup>+</sup> betrachtet werden und ist der größte bisher strukturell charakterisierte Imidogold-Komplex.



R. E. Allan, M. A. Beswick, M. A. Paver,  
P. R. Raithby, A. Steiner,  
D. S. Wright\* ..... 220–221

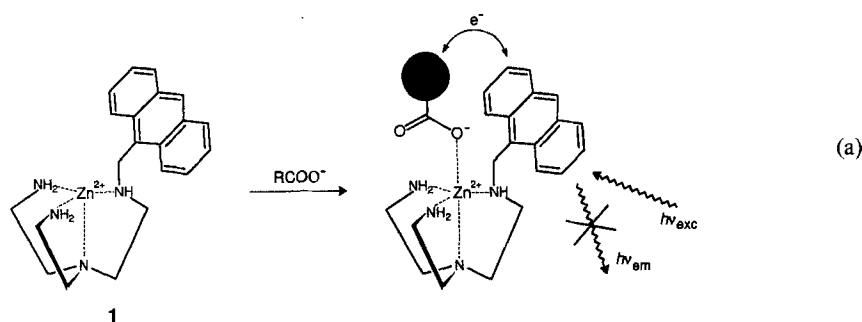
Synthese und Struktur des Bis(imido)gold-Komplexes [Au<sub>5</sub>(N*t*Bu)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>+</sup>Cl<sup>−</sup> · 2 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>; ein höheres Homologes des Organotris(triphenylphosphanauro)-ammonium-Ions

**Mikroporöse Ti- und V-haltige amorphe Gläser** können mit inneren Oberflächen von mehreren hundert m<sup>2</sup> g<sup>−1</sup> und Porendurchmessern von 0.7 nm nach dem Sol-Gel-Verfahren hergestellt werden. Diese amorphen Mischoxide zeigen katalytische Formselektivitäten wie Zeolithe. Die Epoxidierung von Alkenen mit *tert*-Butylhydroperoxid wird mit den Ti-haltigen Gläsern größenselektiv katalysiert. Beim Hydrocracking von Decan zeigen diese Materialien eine Produktverteilung, die auf Brønsted-Zentren in einer formselektiven Umgebung, Röhrenporen, das Fehlen von inneren Käfigen und Porengrößen im Bereich der 10- bis 12-Ring-Zeolithe weist.

W. F. Maier\*, J. A. Martens, S. Klein,  
J. Heilmann, R. Parton,  
K. Vercruysse, P. A. Jacobs ..... 222–224

Formselektive Katalyse mit mikroporösen amorphen Mischoxiden

**Aromatische Carboxylat-Ionen mit Donor- oder Acceptorsubstituenten** werden vom Zn<sup>II</sup>-haltigen Rezeptor **1** erkannt und selektiv gebunden [Gl. (a)]. Dieser Vorgang wird durch Fluoreszenzlöschung des Anthracen-Seitenarms angezeigt, die wiederum durch Elektronentransfer zum oder vom Fluorophor induziert wird.



G. De Santis, L. Fabbrizzi\*,  
M. Licchelli, A. Poggi,  
A. Taglietti ..... 224–227

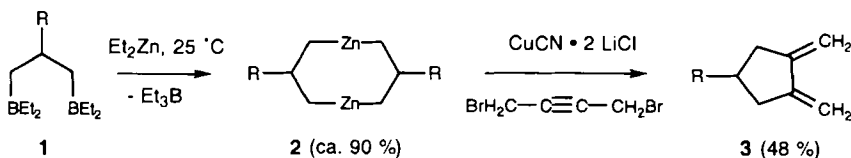
Molekulare Erkennung von Carboxylat-Ionen durch Metall-Ligand-Wechselwirkung und Nachweis durch Fluoreszenzlöschung

Die molekulare Erkennung vieler Einzelkomponenten führt zu einem „quaternären“ supramolekularen Komplex aus Porphyrinen und der „ungewöhnlichen“ Poly(A·A·U)-Tripelhelix. Die Bildung dieses Molekülverbandes wird durch Porphyrin-Aggregation gefördert sowie durch eine Reihe von Erkennungsprozessen (Watson-Crick- und Hoogsteen-Paarung, Coulomb- und Stapel-Wechselwirkungen).

R. Lauceri, T. Campagna,  
A. Contino, R. Purrello\* ..... 227–229

Durch Porphyrin-Aggregation geförderte Poly(A·A·U)-Tripelhelix-Bildung

**Einfach und in sehr guten Ausbeuten** entstehen die 1,5-Dizinkacyclooctane **2** ( $R = H, Bu$ ) aus den 1,3-Bis(diethylboryl)propanen **1** und Diethylzink. Nach Transmetallierung mit  $Cu^I$ -Salzen reagieren die Heterocyklen **2** mit Elektrophilen (Allyl-, Propargylbromide, Benzoylchlorid etc.), wobei die Umsetzung mit 1,4-Dibrom-2-butin zum Bis(methylen)cyclopentan **3** ( $R = Bu$ ) führt.



**Hohe Aktivität bei nur geringer Koksbildung** im Verlauf des katalytischen Prozesses zeichnet den Katalysator  $Ni/Ca_{1-x}Sr_xTiO_3$  aus, der nach dem Citratverfahren aus Nickelnitrat, den Erdalkalimetallcarbonaten und Tetraisopropoxidititan leicht zugänglich ist. Der Katalysator hat ein Eigenschaftsprofil, das sonst nur Katalysatoren aufweisen, die wesentlich teurere Metalle enthalten.

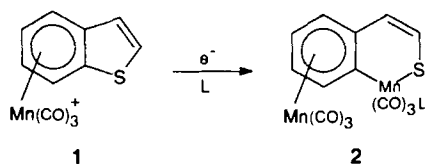
H. Eick, P. Knochel\* ..... 229–231

Synthese von 1,3-Dizinkverbindungen über Bor-Zink-Austausch

T. Hayakawa\*, H. Harihara, A. G. Andersen, A. P. E. York, K. Suzuki, H. Yasuda\*, K. Takehira\* ..... 231–234

Ein beständiger Katalysator für die partielle Oxidation von Methan zu Synthesegas:  $Ni/Ca_{1-x}Sr_xTiO_3$ , in situ aus einer Perowskitvorstufe hergestellt

**Einen nichtplanaren Metallacyclus mit einem nucleophilen Schwefelatom** enthält der Zweikernkomplex **2**, das Ergebnis der Reduktion des Benzothiophen-Komplexes **1** in Gegenwart zusätzlicher Liganden  $L$ . Diese Reaktion, die unter Insertion von Mangan in die S-C(Aryl)-Bindung verläuft, interessiert im Zusammenhang mit der katalytischen Entschwefelung fossiler Brennstoffe.  $L = CO, P(OMe)_3, P(OEt)_3$ .



C. A. Dullaghan, S. Sun, G. B. Carpenter, B. Weldon, D. A. Sweigart\* ..... 234–237

Modellverbindungen für die homogene Hydrodesulfurierung von Benzothiophen: Insertion von Mangan in die S-C(Aryl)-Bindung

\* Korrespondenzautor

## BÜCHER

**Monosaccharides. Their Chemistry and Their Roles in Natural Products** · P. M. Collins, R. J. Ferrier

K. Peseke ..... 239

**Veranstaltungen 135**

**Neue Produkte 137**

**Stichwortregister 240**

**Autorenregister und Konkordanz 241**

**Vorschau 242**

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