

# ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben  
von der Gesellschaft  
Deutscher Chemiker

1996  
108/7

Seite 733–860

## TITELBILD

Das Titelbild zeigt die kraftmikroskopische Aufnahme eines  $\text{MoO}_3$ -Nanokristalls auf der Oberfläche eines  $\text{MoS}_2$ -Einkristalls. Die Formel  $\text{MoO}_3$  wurde auf der Oberfläche des Nanokristalls eingraviert, nachdem die beiden Komponenten Mo und O durch Abbilden mit atomarer Auflösung identifiziert waren. Zum Eingravieren wurde die Spitze des Kraftmikroskops mit einer Kraft, die größer ist als die Kraft, die zur Bindungsspaltung bei der plastischen Verformung des Nanokristalls benötigt wird, über die Oberfläche geführt. Nach der „maschinellen“ Bearbeitung wurde der  $\text{MoO}_3$ -Nanokristall auf die gleiche Art, jedoch mit einer sehr viel geringeren Kraft zerstörungsfrei untersucht. Mehr über die Möglichkeiten, Materialeigenschaften auf atomarem oder zumindest im Nanometerbereich liegendem Niveau zu beeinflussen und zu untersuchen, findet sich in der Übersicht von C. M. Lieber et al. auf den Seiten 748 ff.



## AUFSÄTZE

Inhalt

Warum sich die Sprungtemperaturen von Supraleitern unterscheiden, wie sich Ladungsdichtewellen in Feststoffen aufbauen und wie deren Struktur von Verunreinigungen abhängt, all dies läßt sich mit Hilfe von Rastersondenmikroskopen herausfinden. Daß diese auch zur gezielten Manipulation von Feststoffen eingesetzt werden können – etwa bei der „Synthese“ von Nanostrukturen – läßt für die Zukunft eine Reihe neuer Anwendungen erwarten.

C. M. Lieber\*, J. Liu,  
P. E. Sheehan ..... 748–768

Anorganische Materialien mit Hilfe von Rastersondenmikroskopen verstehen und manipulieren

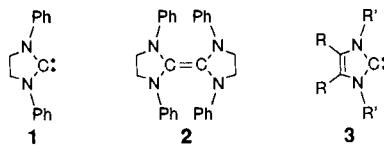
A. J. Kirby\* ..... 770–790

Enzyme – Mechanismen, Modellreaktionen und Mimetica

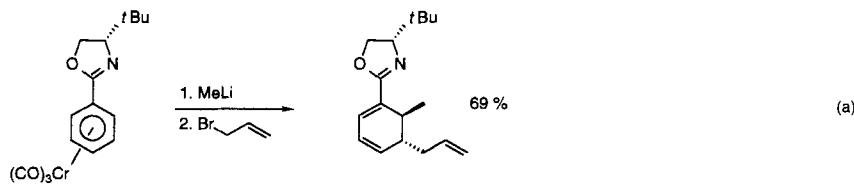
Wie man chemische Reaktionen sauber und ökonomisch durchführt – selbstverständlich mit vollständiger Kontrolle des stereochemischen Verlaufs! – kann man von Enzymen, den wohl überragendsten Katalysatoren, lernen und die dabei gewonnenen Erkenntnisse beim Design von künstlichen Enzymen nutzbringend umsetzen. Bei der Bewertung des gegenwärtigen Stands der Entwicklung von Enzymmimetica wird allerdings klar, daß noch vieles unverstanden ist. Der Schlüssel zu hoher Effizienz ist die Integration des Bindungs- und des Katalyseprozesses – die molekulare Erkennung des Übergangszustandes.

# HIGHLIGHTS

**Die Chemie nucleophiler Carbene** geht auf H.-W. Wanzlick zurück. Vielfach untersuchtes Modell war das Imidazolidinyliden **1**, das unter anderem aus dem Dimer **2** generiert wurde. Mit der Isolierung der stabilen Carbene **3** durch A. J. Arduengo et al. setzte eine unglaubliche Entwicklung ein: Additionsreaktionen unter Erhöhung von Bindigkeit und Koordination am Carbenkohlenstoffatom prägen die Chemie solcher Moleküle. Kürzlich wurde von Herrmann et al. über die Verwendung solcher Carbene als Liganden bei Pd-Katalysatoren berichtet.

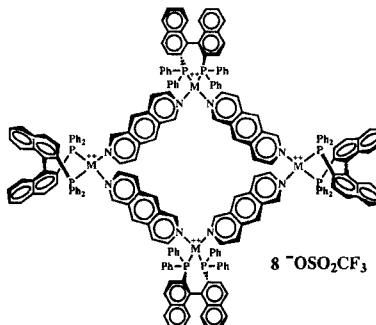


**Ökonomisch und von schlichter Eleganz** ist die Synthese von funktionalisierten Cyclohexadienen durch Desaromatisierung von Benzolderivaten. Moderne Verfahren bedienen sich dazu der Aktivierung des Arens durch Os-, Cr- oder Mn-Komplexe, der Addition nach Lewis-Säure-Komplexierung oder der durch Mikroorganismen katalysierten Dihydroxylierung. Besondere Bedeutung kommt stereoselektiven Varianten [siehe z.B. Gl. (a)] und der Effizienz der C-C-Verküpfungen zu.



# ZUSCHRIFTEN

Ausschließlich eines von sechs möglichen Diastereomeren (Formel rechts) bildet sich bei der fast quantitativ verlaufenden Selbstorganisation zu optisch aktiven molekularen Quadranten aus einer Mischung der entsprechenden Triflat(bisphosphan)-metall-Komplexe und Diazaliganden. Dieses Phänomen basiert zu einem Großteil auf der asymmetrischen Induktion der Bisphosphanylagenten und der eingeschränkten Rotation um die Bindungen zwischen den Metallzentren und den Stickstoffatomen des Heteroarens. M = Pd, Pt.



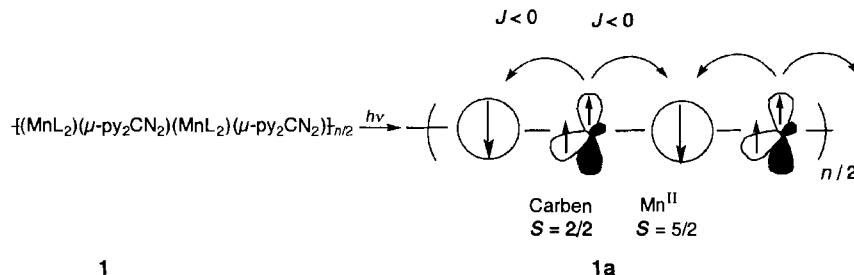
M. Regitz\* ..... 791–794

Nucleophile Carbene: eine unglaubliche Renaissance

T. Bach\* ..... 795–796

Additionen an funktionalisierte Benzolderivate unter Desaromatisierung

Eine ferrimagnetische eindimensionale Kette, **1a**, wurde bei der Photolyse des 1:1-Komplexes **1** aus  $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{L}_2]$  und Diazodi(4-pyridyl)methan erhalten. Die Korrelationslänge erstreckt sich bei 3 K über ca. 40 Einheiten. L = Hexafluoracetylacetonat.



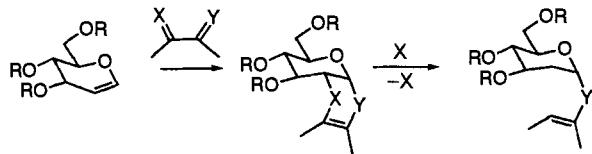
P. J. Stang\*, B. Olenyuk ..... 798–802

Gesteuerte Selbstorganisation chiraler, optisch aktiver, makrocyclischer vierkerniger molekularer Quadrate

N. Koga\*, Y. Ishimaru, H. Iwamura\* ..... 802–804

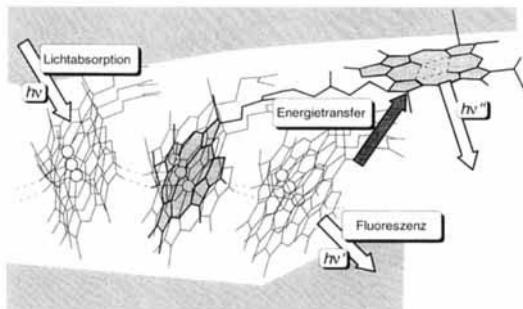
Diazodi(4-pyridyl)methan und Diazophenyl(4-pyridyl)methan als photoreaktive Liganden für Metall-Carben-Heterospinsysteme

„... zu finden sind wirklich neue und andere Strategien zur Glycosidierung, die keine bimolekulare Reaktion zwischen einem entstehenden Oxocarbeniumion und einem sterisch gehinderten Alkohol geringer Nucleophilie erfordern.“ Eine der ersten Antworten auf diesen Appell von F. Barresi und O. Hindsgaul an alle Zuckerchemiker liefern die Versuche, die sich mit der unten gezeigten Reaktionssequenz beschreiben lassen.

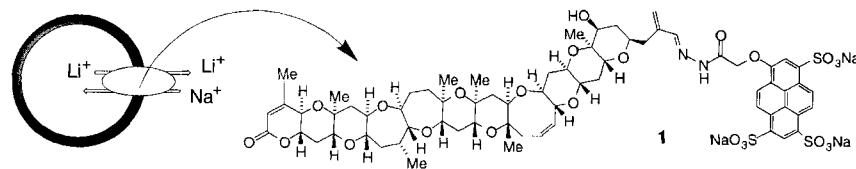


**$\alpha,\beta$ -Didehydrophenylalanin als Peptidbaustein** eignet sich zur Erzeugung von Sekundärstrukturmotiven in Modellverbindungen, die auch in Proteinstrukturen vorkommen. Hier wird eine  $3_{10}/\alpha$ -helicale Konformation vorgestellt, die von einem Schellman-Motiv abgeschlossen wird. Sie findet sich in dem kurzen, im Titel genannten Peptid, das zwei Didehydrophenylalaninreste enthält.

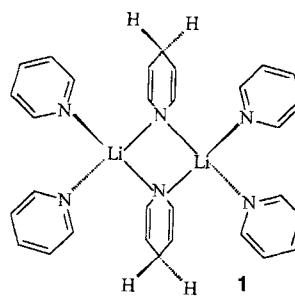
**Schnell und effizient** ist der Energietransfer zwischen den lichtsammelnden aggregierten Zinkchlorinen und einer aus einem Zinkchlorin- und einem metallfreien Bacteriochlorin-Chromophor bestehenden coaggregierten Verbindung. Bei diesem ersten Beispiel für eine funktionale selbstorganisierte Lichtsammel-Antenne wird die von vielen Donormolekülen absorbierte Lichtenergie intra-supramolekular auf ein Acceptor-Molekül übertragen (siehe schematische Darstellung unten).



Ein ionenkanalartiges Assoziat bildet Brevetoxin B in Lipiddoppelschichten, wie mit dem fluoreszenzmarkierten Brevetoxin-B-Derivat **1** festgestellt wurde. Es fördert so eine spezifische Kationenwanderung in und aus Lipidvesikeln (siehe schematische Darstellung unten). Die Bioaktivität von Brevetoxin B beruht also wahrscheinlich nicht nur – wie bislang angenommen – auf der Aktivierung von spannungsabhängigen Natriumkanälen.



Nicht drei, sondern sieben Äquivalente Pyridin reagieren mit *n*BuLi zu **1**, einem neuen Bis(pyridin)(dihydro-pyridyl)lithium-Dimer, das formal durch Transfer von „gebundenem“ Lithiumhydrid entsteht.



G. Capozzi, A. Dios, R. W. Franck\*,  
A. Geer, C. Marzabadi, S. Menichetti,  
C. Nativi, M. Tamarez ..... 805–807

Cycloaddition als Methode zur Glycosidierung

K. R. Rajashankar, S. Ramakumar,  
T. K. Mal, R. M. Jain,  
V. S. Chauhan\* ..... 807–810

Das Schellman-Motiv in Dehydrooligopeptiden: Kristall- und Molekülstruktur von Boc-Val- $\Delta$ Phe-Leu-Phe-Ala- $\Delta$ Phe-Leu-OMe

H. Tamiaki\*, T. Miyatake, R. Tanikaga,  
A. R. Holzwarth\*,  
K. Schaffner ..... 810–812

Selbstorganisation einer künstlichen Lichtsammel-Antenne: Energieübertragung von einem zinkhaltigen Chlorin auf ein Bacteriochlorin in einem supramolekularen Aggregat

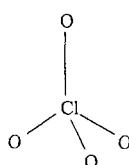
S. Matile\*, K. Nakanishi ..... 812–814

Selektive Kationenwanderung durch Brevetoxin B enthaltende Lipiddoppelschichten

W. Clegg, L. Dunbar, L. Horsburgh,  
R. E. Mulvey\* ..... 815–816

Stöchiometrieabhängigkeit der Reaktion von Butyllithium mit Pyridin: ein Lithiodihydropyridin mit zusätzlich koordiniertem Pyridin

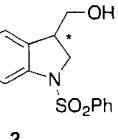
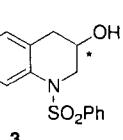
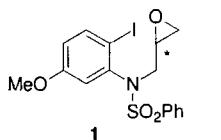
**Das letzte unbekannte einkernige Chloroxid ist gefunden.**  $\text{ClO}_4$  (im Bild rechts) läßt sich als gelbes Produkt der Vakuum-Thermolyse von  $\text{Cl}_2\text{O}_6$  oder  $\text{Cl}_2\text{O}_7$  in einer Neon-Matrix isolieren. Aus den IR-Spektren des Radikals konnte geschlossen werden, daß es  $C_{3v}$ -Symmetrie aufweist und drei kurze (142 pm) und eine lange (153 pm) Cl-O-Bindung hat.



H. Grothe, H. Willner\* ..... 816–818

Chlortetraoxid

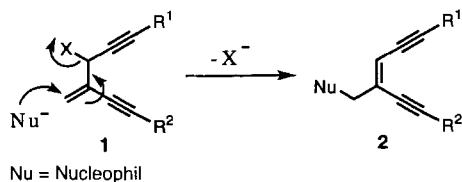
**Regioselektiv und nahezu ohne Verlust an Enantiomerenreinheit** wird mit  $[\text{Li}_3\text{ZnMe}_3(\text{SCN})_2]$  das 5-exo- (**2**) und mit  $[\text{Li}_3\text{Cu}(\text{CN})\text{Me}_3]$  das 6-endo-Cyclisierungsprodukt (**3**) aus dem Epoxid **1** gebildet. Ohne weitere Reagenzien gelingt so durch Halogen-Metall-Austausch mit dem jeweiligen At-Komplex und anschließende intramolekulare Epoxidöffnung durch die Arylcuprateinheit die asymmetrische Synthese von **2** und **3**, die Vorstufen der Antibiotika CC-1065 und Duocarmycin sind.



Y. Kondo, T. Matsudaira, J. Sato,  
N. Murata, T. Sakamoto\* ..... 818–820

Selektive Metallierung von Halogenarenen mit Cupraten

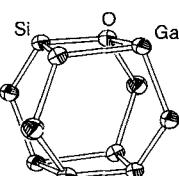
**Einfaches Umlagern der allylischen Doppelbindung** in Verbindungen des Typs **1** liefert selektiv die *cis*-Endiine **2**. Bei der Cycloaromatisierung von **2** entstehen reaktive Diradikale, die den Zwischenstufen des Zerfalls der natürlichen Endiin-Antitumor/Antibiotica gleichen.  $R^1 = \text{CH}_2\text{SO}_2\text{Ph}$ .



W.-M. Dai\*, K. C. Fong, H. Danjo,  
S.-I. Nishimoto ..... 821–822

Synthese von *cis*-Endiinen durch Umlagerung einer allylischen Doppelbindung

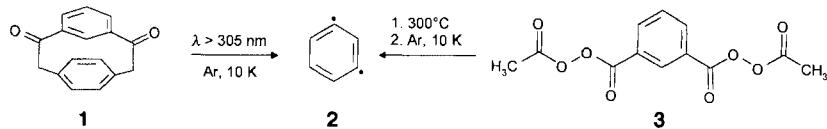
**Molekularsiebe aus dem Baukasten?!** Die Galliumsiloxane nebenstehend gezeigten Typs (Substituenten an Si- und Ga-Atomen sind weggelassen), die jetzt erstmals synthetisiert und strukturell charakterisiert wurden, erhöhen die Zahl der Moleküle, die potentiell für die gezielte Synthese von zeolithartigen Verbindungen in Frage kommt. Auch das Verständnis von Katalyseprozessen könnte durch das Studium solcher Modellverbindungen verbessert werden.



A. Voigt, R. Murugavel, E. Parisini,  
H. W. Roesky\* ..... 823–825

Synthese und Struktur von Galliumsiloxankäfigen: Modellsubstanzen für galliumhaltige Silicate

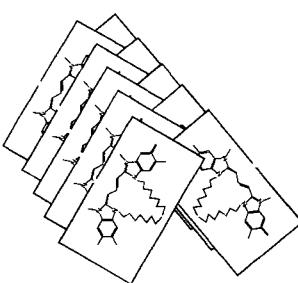
**Sowohl durch Photolyse des Cyclophans **1** als auch durch Gasphasenthermolyse des Diacylperoxids **3** wurde das Didehydrobenzol **2** hergestellt.** Durch aufwendige Rechnungen auf CCSD(T)-Niveau konnte das experimentelle IR-Spektrum hervorragend reproduziert werden. Die intensivste Bande bei  $547 \text{ cm}^{-1}$  wurde einer für **2** charakteristischen Ring-Deformationsschwingung zugeordnet.



R. Marquardt, W. Sander\*,  
E. Kraka\* ..... 825–827

1,3-Didehydrobenzol (*meta*-Benzin)

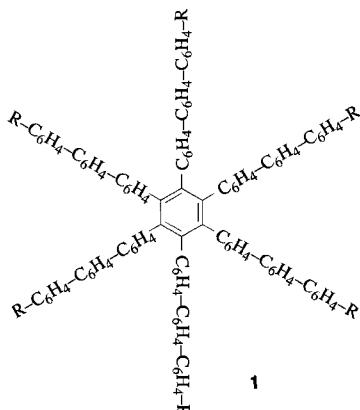
**Durch Kombination zweier Wechselwirkungen** – der Selbstassoziation organischer Farbstoffe und der hydrophoben Wechselwirkung langer Alkylketten – wurden erstmalig aus achiralen Verbindungen chirale, supramolekulare Strukturen aufgebaut. Aus der Davydov-Aufspaltung im Absorptionsspektrum der gebildeten, chiralen J-Aggregate und ihrem Circular dichroismus wird auf eine verdrillte Fischgrätenstruktur geschlossen (siehe rechts).



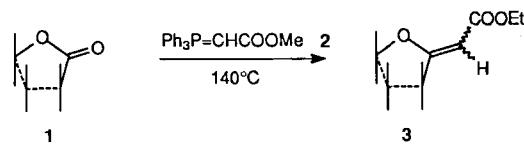
U. De Rossi\*, S. Dähne, S. C. J. Meskers,  
H. P. J. M. Dekkers ..... 827–830

Spontane Bildung von optischer Aktivität in J-Aggregaten mit Davydov-Aufspaltung

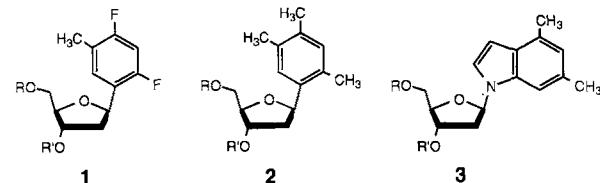
**Hohe Fluoreszenzquantenausbeuten zeigt das Oligo-*para*-phenylen 1 (R = C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>14</sub>H<sub>29</sub>), das leicht durch Trimerisierung eines Diterphenylacetylen synthetisiert werden kann. Will man einen weiteren Phenylring in jede Terphenylkette einfügen, muß man einen anderen Syntheseweg wählen.**



**Mit von Zuckern abgeleiteten Lactonen wie 1 reagiert das stabilisierte Phosphoran 2 zu Mischungen von (E/Z)-Olefinen wie 3 in guten bis hervorragenden Ausbeuten. Angesichts der bekannt schlechten Reaktivität von Estern in Wittig-Reaktionen eröffnet die hier geschilderte Umsetzung vielversprechende Perspektiven.**

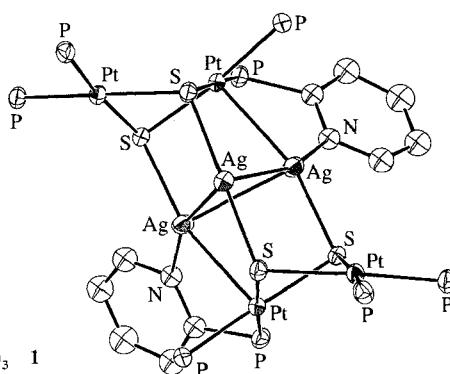
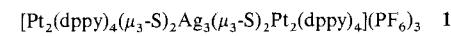


**Die Stabilität von Oligonucleotid-Haarnadelstrukturen** hängt sehr von den Bausteinen in der Schleifenregion ab. Wurden die unpolaren Nucleosid-Isostere 1–3 anstelle der natürlichen Nucleoside Thymidin und Desoxyadenosin zwischen zwei Octanucleotiden eingebaut, waren die entsprechenden Doppelhelix-DNAs wesentlich stabiler als die natürlichen Analoga.



**Schichtverbindungen des Typs Y<sub>2</sub>X<sub>2</sub>C<sub>2</sub> (X = Cl, Br, I)** sind supraleitend bei Temperaturen zwischen 2.3 und 11.2 K, was an der Tendenz zur paarweisen Lokalisierung von Leitungselektronen in C<sub>2</sub>-π\*-Zuständen an der Fermikante E<sub>F</sub> liegen könnte. Dies wurde durch eine Veränderung der Valenzelektronenkonzentration (Einlagerung von Natrium oder Einbau von Thorium) überprüft. Während bei Na-haltigen Proben die Sprungtemperatur deutlich ansteigt, fällt sie bei Th-substituierten.

**Ein nahezu gleichschenkliges Dreieck** bilden die Silberatome in dem neuartigen, siebenkernigen Heterometallkomplex 1 (die Struktur des Kations ist rechts vereinfacht dargestellt). Im festen Zustand luminesziert 1 bei 560 nm, was auf S→Ag-Charge-Transfer-Übergänge sowie auf Wechselwirkungen im Clusterkern zurückgeführt werden kann. dppy = Diphenylpyridin-2-ylphosphan.



M. A. Keegstra, S. De Feyter,  
F. C. De Schryver,  
K. Müllen\* ..... 830–833

Hexaterphenyl- und Hexaquaterphenylbenzol: das Verhalten von Chromophoren und Elektrophoren auf engem Raum

M. Lakhrissi, Y. Chapleur\* ..... 833–834

Wittig-Olefinierung von Lactonen

X.-F. Ren, B. A. Schweitzer, C. J. Sheils,  
E. T. Kool\* ..... 834–837

Stabile DNA-Schleifen durch Einbau unpolarer und keine Wasserstoffbrücken bildender Nucleosid-Isostere

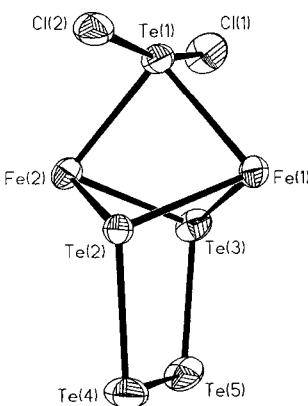
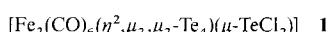
M. Bäcker, A. Simon, R. K. Kremer,  
H.-J. Mattausch, R. Dronskowski,  
J. Rouxel\* ..... 837–839

Supraleitung in intercaliertem und substituiertem Y<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>C<sub>2</sub>

V. W.-W. Yam\*, P. K.-Y. Yeung,  
K.-K. Cheung ..... 839–841

Das erste Beispiel für einen Pt<sub>4</sub>Ag<sub>3</sub>-Cluster – Synthese und Kristallstruktur von [Pt<sub>2</sub>(dppy)<sub>4</sub>(μ<sub>3</sub>-S)<sub>2</sub>Ag<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-S)<sub>2</sub>Pt<sub>2</sub>(dppy)<sub>4</sub>]<sup>3+</sup>

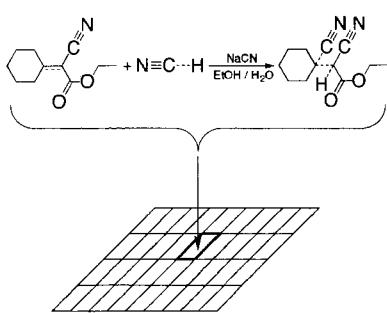
**Ein doppelt verbrückendes ( $\eta^2,\mu_2,\mu_2\text{-Te}_4$ )<sup>2-</sup>-Ion und ein verbrückendes [TeCl<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>-Ion mit einer fast linearen Cl-Te-Cl-Anordnung sind die herausragenden Strukturmerkmale des Komplexes 1 (Bild rechts, CO-Liganden an Fe weggelassen), der im gleichen Moleköl Tellur sowohl im oxidierten als auch im reduzierten Zustand enthält. Der Komplex wird im festen Zustand durch schwache Te-Te-Wechselwirkungen zu einer unendlichen Schichtstruktur stabilisiert, ist in Lösung jedoch nicht stabil. 1 ist das Produkt einer komplexen Halogenierung von [Te<sub>2</sub>Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>9</sub>].**



J. R. Eveland,  
K. H. Whitmire\* ..... 841–843

Synthese und Charakterisierung des neuartigen Eisencarbonyl-Tellurchlorid-Clusters  
[Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>( $\mu\text{-Cl}$ )( $\mu\text{-TeCl}$ )<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[ $\eta^2,\mu_2,\mu_2\text{-Te}_2\text{Cl}_{10}$ ] und seine Zersetzung zu  
[Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>( $\eta^2,\mu_2,\mu_2\text{-Te}_4$ )( $\mu\text{-TeCl}_2$ )]

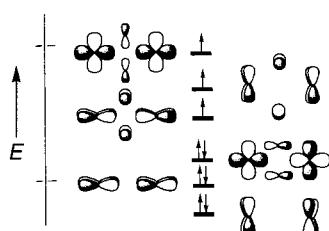
**Eine zweidimensionale Projektion** organischer Reaktionen in ein selbst-organisierendes neuronales Netz (rechts schematisch gezeigt) ermöglicht es, Ähnlichkeiten zwischen Reaktionen zu erkennen, Reaktionstypen festzulegen und Spezialreaktionen aufzufinden. Schwerpunktmäßig wird dies hier am Beispiel der Michael-Addition gezeigt.



L. Chen, J. Gasteiger\* ..... 844–846

Organische Reaktionen mit Hilfe neuronaler Netze klassifiziert: Michael-Additionen, Friedel-Crafts-Alkylierungen durch Alkene und verwandte Reaktionen

**Korrekte Geometrie und Elektronenstruktur!** Das sind die Ergebnisse von DFT-Rechnungen am [(tpa)Fe( $\mu\text{-O}$ )<sub>2</sub>Fe(tpa)]<sup>3+</sup>-Ion (tpa = Tris(2-pyridylmethyl)amin), die experimentell bestätigt werden konnten. Sie liefern unter anderem eine Begründung für den Quartett-Grundzustand (im Bild skizziert) der Verbindung ( $E$  = Orbitalenergie).



A. Gosh, J. Almlöf,  
L. Que, Jr.\* ..... 846–849

Elektronenstruktur von Nicht-Häm-Oxoeisenkomplexen in hohen Oxidationsstufen mit der bislang unbekannten [Fe<sub>2</sub>( $\mu\text{-O}$ )<sub>2</sub>]<sup>3+</sup>-Einheit

\* Korrespondenzautor

## BÜCHER

**Classics in Total Synthesis. Targets, Strategies, Methods** · K. C. Nicolaou,  
E. J. Sorensen

P. Knochel ..... 851

**Organomagnesium Methods in Organic Synthesis** · B. J. Wakefield

S. Laschat ..... 851

**Principles and Practice of Modern Chromatographic Methods** · K. Robards,  
P. R. Haddad, P. E. Jackson

J. Andersson ..... 852

**Electrochromism. Fundamentals and Applications** · P. M. S. Monk,  
R. J. Mortimer, D. R. Rosseinsky

B. Speiser ..... 853

**NMR-Spektroskopie für Anwender · W.-D. Herzog, M. Messerschmidt**  
**NMR – Konzepte und Methoden · D. Canet**

P. Gröschke ..... 854

**Neue Produkte 744**

**Berichtigungen 849**

**Stichwortregister 856**

**Autorenregister und Konkordanz 857**

**Vorschau 858**

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